



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

---

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA  
Programa de Doctorado de Química Teórica y Computacional

Estudio teórico de propiedades Fisicoquímicas  
de cationes metálicos en disolución:  
Evolución en el grupo de los alcalinos  
y en la serie de los lantánidos

Noelia Morales Negrito  
Sevilla, 2015





# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

---

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA  
Programa de Doctorado de Química Teórica y Computacional

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor  
en Química por la Universidad de Sevilla.

Noelia Morales Negrito

---

Vº Bº Directores de la Tesis

Dr. Enrique Sánchez Marcos

Dr. Rafael Rodríguez Pappalardo

---







---

# Índice general

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Índice general</b>  | <b>v</b>    |
| <b>Índice de tablas</b>  | <b>IX</b>   |
| <b>Índice de figuras</b>   | <b>XIII</b> |
| <b>Abstract</b>  | <b>XXI</b>  |
| Bibliography . . . . .   | XXIX        |
| <b>1 Introducción</b>  | <b>1</b>    |
| 1.1. Acuoiones . . . . .   | 3           |
| 1.2. La química de los Lantánidos . . . . .                              | 6           |
| 1.3. La química en disolución de los Ln en relación con los An . . . . . | 9           |
| 1.4. La química de los Alcalinos . . . . .                               | 10          |
| 1.5. Estructura y objetivos de la tesis . . . . .                        | 13          |
| 1.6. Bibliografía . . . . .  | 14          |
| <b>2 Metodología</b>   | <b>17</b>   |
| 2.1. Introducción . . . . .  | 17          |
| 2.2. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .                       | 21          |
| 2.2.1. Funcionales de correlación-intercambio . . . . .                  | 23          |
| 2.2.1.1. Funcionales M06 y M06-2X . . . . .                              | 24          |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 2.3.     | Cuadraturas numéricas . . . . .  | 28         |
| 2.4.     | Potenciales de interacción . . . . .   | 31         |
| 2.4.1.   | Metodología para la construcción de un potencial de interacción . . . . .                | 34         |
| 2.4.1.1. | Modelo MCDHO para las moléculas de agua . . . . .  | 35         |
| 2.4.1.2. | Modelo de Ión Hidratado . . . . .  | 42         |
| 2.4.1.3. | Prospección de las superficies de energía potencial $M^{m+}$ -H <sub>2</sub> O . . . . . | 45         |
| 2.5.     | Simulaciones de Dinámica Molecular . . . . .   | 46         |
| 2.5.1.   | Ecuaciones de movimiento . . . . .   | 47         |
| 2.5.2.   | Etapas de una simulación de Dinámica Molecular . . . . .                                 | 49         |
| 2.5.3.   | Colectivo NPT . . . . .  | 50         |
| 2.5.4.   | Modelos polarizables en DL-POLY . . . . .  | 51         |
| 2.5.5.   | Implementación de los potenciales MCDHO e ión-agua en DL-POLY . . . . .                  | 53         |
| 2.6.     | Espectroscopía de Absorción de Rayos-X . . . . .   | 54         |
| 2.6.1.   | XANES . . . . .  | 56         |
| 2.6.2.   | EXAFS . . . . .  | 57         |
| 2.6.3.   | Simulación de espectros XAS . . . . .  | 59         |
| 2.7.     | Bibliografía . . . . .   | 62         |
| <b>3</b> | <b>Desarrollo de potenciales de interacción</b>  | <b>67</b>  |
| 3.1.     | Introducción . . . . .   | 67         |
| 3.2.     | Prospección de las superficies de energía potencial $M^{m+}$ -H <sub>2</sub> O . . . . . | 68         |
| 3.2.1.   | Prospección de las SEP para los lantánidos. . . . .                                      | 71         |
| 3.2.2.   | Prospección de las SEP para los alcalinos. . . . .                                       | 75         |
| 3.3.     | Ajustes . . . . .  | 81         |
| 3.3.1.   | Ajuste de los lantánidos . . . . .   | 81         |
| 3.3.2.   | Ajuste de los alcalinos . . . . .  | 86         |
| 3.4.     | Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones . . . . .                  | 91         |
| 3.4.1.   | Análisis estructural . . . . .   | 91         |
| 3.4.2.   | Análisis energético . . . . .  | 96         |
| 3.5.     | Bibliografía . . . . .   | 98         |
| 3.6.     | Información suplementaria . . . . .  | 100        |
| <b>4</b> | <b>Estudio de cationes alcalinos en disolución acuosa</b>                                | <b>121</b> |
| 4.1.     | Introducción . . . . .   | 121        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.2.     | Simulaciones de Dinámica Molecular . . . . .                       | 123        |
| 4.2.1.   | Análisis energético . . . . .                                      | 124        |
| 4.2.2.   | Análisis estructural . . . . .                                     | 126        |
| 4.2.2.1. | Análisis de las RDFs . . . . .                                     | 126        |
| 4.2.2.2. | Análisis de otras propiedades estructurales .                      | 132        |
| 4.3.     | Simulación de espectros XAS de los alcalinos más pesados . . .     | 142        |
| 4.4.     | Bibliografía . . . . .   | 146        |
| 4.5.     | Información suplementaria . . . . .                                | 152        |
| <b>5</b> | <b>Estudio de cationes lantánidos en disolución acuosa</b>         | <b>157</b> |
| 5.1.     | Introducción . . . . .   | 157        |
| 5.2.     | Simulaciones de Dinámica Molecular . . . . .                       | 158        |
| 5.2.1.   | Análisis energético . . . . .                                      | 159        |
| 5.2.2.   | Análisis estructural . . . . .                                     | 161        |
| 5.2.2.1. | Análisis de las RDFs . . . . .                                     | 161        |
| 5.2.2.2. | Análisis de otras propiedades estructurales .                      | 166        |
| 5.2.2.3. | Análisis de las geometrías promedio de los<br>acuioiones . . . . . | 175        |
| 5.3.     | Simulación de espectros XAS de los lantánidos . . . . .            | 184        |
| 5.4.     | Bibliografía . . . . .   | 196        |
| 5.5.     | Información suplementaria . . . . .                                | 201        |
| <b>6</b> | <b>Conclusiones</b>  | <b>205</b> |
| 6.1.     | Bibliografía . . . . .   | 207        |
| <b>A</b> | <b>Fichero selección de estructuras</b>                            | <b>211</b> |
| A.1.     | Selección de geometrías en función de distancias . . . . .         | 211        |
| <b>B</b> | <b>Fichero <i>FIELD</i> en DL-POLY</b>                             | <b>215</b> |
| <b>C</b> | <b>Cuaterniones</b>  | <b>217</b> |
| C.1.     | Uso de cuaterniones como orientaciones . . . . .                   | 218        |
| C.2.     | Bibliografía . . . . .   | 224        |
| <b>D</b> | <b>Programa y ficheros <i>FEFF</i></b>                             | <b>225</b> |
| D.1.     | Esquema del funcionamiento del programa <i>FEFF</i> . . . . .      | 225        |
| D.2.     | Ficheros de entrada de <i>FEFF</i> . . . . .                       | 227        |
| D.3.     | Bibliografía . . . . .   | 233        |





---

# Índice de tablas

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Configuraciones electrónicas de los lantánidos estudiados y de sus cationes trivalentes. . . . .   | 9  |
| 1.2. Configuraciones electrónicas de los alcalinos estudiados y de sus cationes monovalentes. . . . .   | 13 |
| 2.1. Comparación de tiempos de cálculo con el <i>grid</i> (75,302) que contiene por defecto el paquete <i>GAUSSIAN 09 (grid Fine)</i> , el <i>grid</i> (250,590) de Sherril, el <i>grid</i> (99,974) de Scuseria y el <i>grid</i> (250,974) propuesto por nosotros. . . . . | 31 |
| 2.2. Parámetros del modelo MCDHO (en u.a.) para reproducir las interacciones intramoleculares de una molécula de agua aislada. . .  | 37 |
| 2.3. Parámetros del modelo MCDHO (en u.a.) para reproducir las interacciones intermoleculares de un dímero de agua. . . . .   | 39 |
| 3.1. Rangos de los muestreos de las distancias M-O (en Å) de los hidratos de ocho y nueve para los lantánidos. . . . .  | 73 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.2. Número de puntos considerados en cada uno de los ajustes de los lantánidos y desviaciones totales y parciales (en kcal/mol): $n_{\text{tot}}$ y $\sigma_{\text{tot}}$ corresponde al número de puntos y desviación total en el ajuste, $n_1$ y $\sigma_1$ son el número de puntos y desviación parcial que hace referencia al intervalo de un 10% por encima del valor del mínimo y $n_2$ y $\sigma_2$ el número de puntos y desviación parcial del resto de puntos. . . . . | 82  |
| 3.3. Parámetros ajustados para los lantánidos (en u.a.). . . . .  | 83  |
| 3.4. Número de puntos considerados en cada uno de los ajustes de los alcalinos y desviaciones totales y parciales (en kcal/mol): $n_{\text{tot}}$ y $\sigma_{\text{tot}}$ corresponde al número de puntos y desviación total en el ajuste, $n_1$ y $\sigma_1$ son el número de puntos y desviación parcial que hace referencia al intervalo de un 20% por encima del valor del mínimo y $n_2$ y $\sigma_2$ el número de puntos y desviación parcial del resto de puntos. . . . .  | 87  |
| 3.5. Valores de carga móvil $q_M$ , refractividad molar $R_\infty$ (en $10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ), polarizabilidad $\alpha$ (en $\text{\AA}^3$ ) y constante de resorte $k_M$ (en u.a.) para los alcalinos. . . . .   | 87  |
| 3.6. Parámetros ajustados para los alcalinos (en u.a.). . . . .   | 88  |
| 3.7. Clústers de los metales alcalinos optimizados cuánticamente. . . .   | 100 |
| 3.8. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{La}^{3+}$ . . . . .   | 102 |
| 3.9. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{Sm}^{3+}$ . . . . .   | 103 |
| 3.10. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{Tb}^{3+}$ . . . . .  | 104 |
| 3.11. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{Dy}^{3+}$ . . . . .  | 105 |
| 3.12. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{Lu}^{3+}$ . . . . .  | 106 |
| 3.13. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{Li}^+$ . . . . .   | 107 |
| 3.14. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{Na}^+$ . . . . .   | 107 |
| 3.15. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{K}^+$ . . . . .  | 108 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.16. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{Rb}^+$ . . . . .  | 109 |
| 3.17. Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el $\text{Cs}^+$ . . . . .  | 110 |
| 3.18. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{La}^{3+}$ . . . . . | 111 |
| 3.19. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{Sm}^{3+}$ . . . . . | 112 |
| 3.20. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{Tb}^{3+}$ . . . . . | 113 |
| 3.21. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{Dy}^{3+}$ . . . . . | 114 |
| 3.22. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{Lu}^{3+}$ . . . . . | 115 |
| 3.23. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{Li}^+$ . . . . .    | 115 |
| 3.24. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{Na}^+$ . . . . .    | 116 |
| 3.25. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{K}^+$ . . . . .     | 117 |
| 3.26. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{Rb}^+$ . . . . .    | 118 |
| 3.27. Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el $\text{Cs}^+$ . . . . .    | 119 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.1. | Tabla comparativa de energías de hidratación (en kcal/mol) obtenidas tras las simulaciones MD de los alcalinos, con datos procedentes de diferentes autores. . . . .  | 125 |
| 4.2. | Mínimos M-O y M-H (en Å) correspondientes a los rangos de las distintas esferas de coordinación, números de coordinación y máximos correspondientes a las distancias M-O y M-H (en Å) extraídos de las RDFs obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular usando los potenciales desarrollados para los alcalinos. . . .      | 128 |
| 4.3. | Tabla comparativa de distancias M-O (en Å) y números de coordinación dados entre paréntesis referidos a la primera esfera de coordinación obtenidos en las simulaciones MD de los alcalinos, con datos procedentes de diferentes autores. . . . .   | 130 |
| 4.4. | Longitud de las cajas (en Å) de las simulaciones NVT para cada uno de los alcalinos. . . . .  | 132 |
| 5.1. | Tabla comparativa de energías de hidratación (en kcal/mol) obtenidas tras las simulaciones MD de los lantánidos, con datos procedentes de diferentes autores. . . . .   | 160 |
| 5.2. | Mínimos Ln-O y Ln-H (en Å) correspondientes a los rangos de las distintas esferas de coordinación, números de coordinación y máximos correspondientes a las distancias Ln-O y Ln-H (en Å) extraídos de las RDFs obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular usando los potenciales desarrollados para los lantánidos. . . . | 163 |
| 5.3. | Tabla comparativa de distancias Ln-O (en Å) y números de coordinación dados entre paréntesis referidos a la primera esfera de coordinación obtenidos en las simulaciones MD de los lantánidos, con datos procedentes de diferentes autores. . . . .   | 164 |
| 5.4. | Longitud de las cajas (en Å) de las simulaciones NVT para cada uno de los lantánidos. . . . .   | 167 |
| 5.5. | Tabla de frecuencia de acuoiones de distinta coordinación encontrados en las simulaciones para distintos cationes trivalentes actínidos y lantánidos. <sup>a</sup> ref. 68, <sup>b</sup> ref. 7 . . . . .   | 177 |
| C.1. | Cuaterniones. . . . .   | 222 |





---

# Índice de figuras

|      |   |        |
|------|---|--------|
| 1.   | The concentric shells model of Frank and Evans. . . . .   | XXII   |
| 2.   | Some examples of QM-optimized lanthanide structures with one and two hydration shells. . . . .  | XXV    |
| 3.   | Some examples of QM-optimized alkali structures with one and two hydration shells. . . . .  | XXV    |
| 4.   | Radial distribution functions of alkali, obtained from Molecular Dynamics simulations using developed potentials. . . . .   | XXVIII |
| 5.   | Radial distribution functions of lanthanides, obtained from Molecular Dynamics simulations using developed potentials. . . . .  | XXVIII |
| 6.   | Comparison of the experimental spectra (dots) and simulated (solid line) $k^2$ -weighted EXAFS at the K-edge for $\text{La}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ and $\text{Dy}^{3+}$ in aqueous solutions. . . . . | XXIX   |
| 7.   | Comparison of some structural properties between the two sets of inner transition elements: (a) Ln-O and An-O distances (in Å). (b) Coordination numbers. . . . .                                       | XXX    |
| 1.1. | Modelo de capas concéntricas de Frank y Evans. . . . .  | 3      |
| 1.2. | Tabla Periódica de los elementos Químicos. . . . .  | 8      |
| 2.1. | Representación esquemática del modelo MCDHO para una molécula de agua aislada. . . . .  | 35     |
| 2.2. | Representación esquemática del modelo MCDHO para el dímero de agua. . . . .   | 37     |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.3. | Representación de distintas conformaciones para el dímero de agua.  | 40 |
| 2.4. | Representación de la energía de interacción cuántica (en rojo) y con el potencial MCDHO (en azul) para los distintos conformeros del dímero de agua. . . . .  | 41 |
| 2.5. | Representación esquemática del modelo MCDHO para un catión metálico. . . . .  | 43 |
| 2.6. | Representación esquemática de la polarizabilidad para una molécula de agua y un catión metálico. . . . .  | 51 |
| 2.7. | Espectro de absorción de Rayos-X del umbral $L_3$ del $La^{3+}$ . . . . .   | 56 |
| 2.8. | Espectros EXAFS simulados para el umbral $L_3$ del La, a partir de un número variable de estructuras seleccionadas de la trayectoria de dinámica molecular del $La^{3+}$ . . . . .  | 60 |
| 2.9. | (Arriba) Espectros EXAFS simulados para el umbral K del potasio, a partir de un número variable de estructuras seleccionadas de la trayectoria de dinámica molecular del $K^+$ . (Abajo) Espectros EXAFS simulados para el umbral K del potasio, considerando la estructura de solvatación completa y sólo la primera capa. . . . . | 61 |
| 3.1. | Representación del muestreo de los hidratos de ocho y nueve y del hidrato de cuatro más un agua en segunda capa. . . . .  | 70 |
| 3.2. | Representación esquemática de las 9 orientaciones de la molécula de agua rotada mediante el empleo de cuaterniones. . . . .   | 71 |
| 3.3. | Representación esquemática de estructuras con la primera capa de hidratación mas moléculas de agua provenientes de segunda capa. . . . .  | 72 |
| 3.4. | Representación de algunas de las estructuras extraídas siguiendo los modos normales de vibración de un hidrato de ocho. . . . .   | 72 |
| 3.5. | Representación de algunos ejemplos de las estructuras optimizadas de los lantánidos con una, dos y tres capas de hidratación. . . .   | 74 |
| 3.6. | Representación de algunos ejemplos de las estructuras optimizadas de los alcalinos con una y dos capas de hidratación. . . . .  | 77 |
| 3.7. | Representación de $\Delta E_{int}$ <i>ab initio</i> frente a $\Delta E_{int}$ ajustada para $La^{3+}$ , $Sm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ , $Dy^{3+}$ y $Lu^{3+}$ . . . . .   | 86 |
| 3.8. | Representación de $\Delta E_{int}$ <i>ab initio</i> frente a $\Delta E_{int}$ ajustada para $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Rb^+$ y $Cs^+$ . . . . .   | 90 |
| 3.9. | Comparación de algunas geometrías de los lantánidos obtenidas a nivel M06 (QM) y con los potenciales (MC) . . . . .   | 94 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.10. Comparación de algunas geometrías de los alcalinos obtenidas a nivel M06-2X (QM) y con los potenciales (MC) . . . . .   | 95  |
| 3.11. Representación de la energía de interacción de cada mínimo de los lantánidos (Tablas 3.18 - 3.22) dividida por el número de moléculas de agua existentes en cada agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua. . . . .   | 96  |
| 3.12. Representación de la energía de interacción de cada mínimo de los alcalinos (Tablas 3.23 - 3.27) dividida por el número de moléculas de agua existentes en cada agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua. . . . .  | 97  |
| 4.1. Representación de las funciones de distribución radial del $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ y $\text{Cs}^+$ obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular usando los potenciales desarrollados. . . . .  | 127 |
| 4.2. Representación de los efectos que tienen lugar en el ángulo HOH de las moléculas de agua en función del tipo de catión alcalino considerado y de la distancia M-O. (a) Variación del ángulo $\widehat{\text{HOH}}$ de las moléculas de agua en función de la distancia al ión. (b) Distribuciones de valores de los ángulos $\widehat{\text{HOH}}$ de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. . . . . | 133 |
| 4.3. Representación de los parámetros orientacionales que tienen lugar entre un catión metálico y una molécula de agua. . . . .   | 135 |
| 4.4. (a) Representación del ángulo de inclinación, $\phi$ , en función de la distancia M-O. (b) Representación de las distribuciones para el ángulo $\phi$ teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. . . . .   | 136 |
| 4.5. (a) Representación del ángulo $\gamma$ en función de la distancia M-O. (b) Representación de las distribuciones para el ángulo $\gamma$ teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. . . . .   | 138 |
| 4.6. (a) Representación del momento dipolar del agua, $\mu$ , en función de la distancia M-O. (b) Representación de las distribuciones para $\mu$ teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. . . . .  | 140 |
| 4.7. Representación de algunas estructuras tipo clatrato de los alcalinos provenientes de las minimizaciones numéricas clásicas haciendo uso de los potenciales desarrollados. . . . .  | 141 |
| 4.8. Comparación entre los espectros EXAFS multiplicado por $k^2$ experimental y simulado para el umbral K del potasio, de una disolución acuosa de su catión monovalente. . . . .  | 144 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.9. Comparación entre los espectros EXAFS multiplicado por $k$ experimental y simulado para el umbral K del Rb, de una disolución acuosa de su catión monovalente. . . . .  | 145 |
| 4.10. Comparación entre los espectros XANES experimental y simulado para el umbral K del Rb, de una disolución acuosa de su catión monovalente. . . . .  | 146 |
| 4.11. Representación de las distribuciones del ángulo $\widehat{HOH}$ de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los alcalinos.  | 152 |
| 4.12. Representación de las distribuciones del ángulo de inclinación, $\phi$ , de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los alcalinos. . . . .   | 153 |
| 4.13. Representación de las distribuciones del ángulo de inclinación, $\gamma$ , de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los alcalinos. . . . .   | 154 |
| 4.14. Representación de las distribuciones del dipolo del agua, $\mu_{\text{agua}}$ , teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los alcalinos. . . . .   | 155 |
| 5.1. Representación de las funciones de distribución radial de $\text{La}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ y $\text{Lu}^{3+}$ obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular usando los potenciales desarrollados. . . . .  | 162 |
| 5.2. Representación de los efectos que tienen lugar en el ángulo $\widehat{HOH}$ de las moléculas de agua en función del tipo de catión lantánido considerado y de la distancia M-O. (a) Variación del ángulo $\widehat{HOH}$ de las moléculas de agua en función de la distancia al ión. (b) Distribuciones de valores de los ángulos $\widehat{HOH}$ de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. . . . . | 168 |
| 5.3. (a) Representación del ángulo de inclinación, $\phi$ , en función de la distancia Ln-O. (b) Representación de las distribuciones para el ángulo $\phi$ teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. . . .   | 170 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 5.4.  | (a) Representación del ángulo $\gamma$ en función de la distancia Ln-O.<br>(b) Representación de las distribuciones para el ángulo $\gamma$ teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. . . . .  | 172 |
| 5.5.  | (a) Representación del momento dipolar del agua, $ \mu_{H_2O} $ , en función de la distancia M-O. (b) Representación de las distribuciones para $ \mu_{H_2O} $ teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. .                                       | 173 |
| 5.6.  | Geometrías de dos Poliedros Ideales de Coordinación 8, Antiprisma Cuadrado (SA) y Cubo, y de dos de Coordinación 9, Prisma trigonal triapuntado (TTP) y Antiprisma cuadrado giro-apuntado (GySA). . . . .   | 176 |
| 5.7.  | ADF del acuoion de $La^{3+}$ y distribuciones discretas de los poliedros ideales de coordinación 9, Prisma trigonal triapuntado (TTP) y Antiprisma cuadrado giro-apuntado (GySA). . . . .   | 178 |
| 5.8.  | Combinación lineal de lorentzianas centradas en los ángulos del poliedro ideal SA, donde los parámetros $\Gamma$ s son derivados de la información mecano-cuántica del octahidrato de $Cf^{3+}$ . . . . .   | 180 |
| 5.9.  | Comparación de las ADFs de las simulaciones de $Cf^{3+}$ y $Lu^{3+}$ con las correspondientes $ADF_{ideal}$ para los poliedros SA y Cubo de coordinación 8. . . . .   | 181 |
| 5.10. | Comparación de las ADFs de las simulaciones de $La^{3+}$ y $Ac^{3+}$ con las correspondientes $ADF_{ideal}$ para los poliedros TTP y GySA de coordinación 9. . . . .  | 183 |
| 5.11. | Estructura con geometría tipo GySA de un acuoion enea-coordinado.   | 184 |
| 5.12. | Función EXAFS multiplicada por $k^2$ de los umbrales $L_3$ de Tb y Lu correspondientes a las disoluciones acuosas 0.1 M de $Tb(CF_3SO_3)_3$ y $Lu(CF_3SO_3)_3$ . . . . .  | 186 |
| 5.13. | Función EXAFS multiplicada por $k^2$ de los umbrales K de La, Sm y Dy correspondientes a las disoluciones acuosas 0.1 m de $La(CF_3SO_3)_3$ , $Sm(CF_3SO_3)_3$ y $Dy(CF_3SO_3)_3$ . . . . .   | 187 |
| 5.14. | Umbrales L de los espectros XANES de las disoluciones acuosas 0.1m de $LaCl_3$ , $Tb(CF_3SO_3)_3$ y $Lu(CF_3SO_3)_3$ . La energía de referencia 0 corresponde en cada caso al valor de la energía del correspondiente umbral L para cada lantánido. . . . . | 188 |
| 5.15. | Comparación de los espectros experimentales (puntos) y simulados (línea continua) EXAFS multiplicados por $k^2$ de los umbrales $L_3$ del Tb y el Lu para las disoluciones acuosas de $Tb^{3+}$ y $Lu^{3+}$ . . . .   | 190 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.16. Comparación de los espectros EXAFS (umbral $L_3$ ) experimentales (puntos) y simulados con una contracción en la estructura del 3% (línea continua) del Tb y el Lu para las disoluciones acuosas de $Tb^{3+}$ y $Lu^{3+}$ . . . . .   | 190 |
| 5.17. Comparación de los espectros EXAFS experimentales (puntos) y simulados (línea continua) multiplicados por $k^2$ de los umbrales K del La, Sm y Dy para las disoluciones acuosas de $La^{3+}$ , $Sm^{3+}$ y $Dy^{3+}$ . . . . .  | 191 |
| 5.18. Comparación de los espectros EXAFS (umbral K) experimentales (puntos) y simulados con una contracción en la estructura del 3% (línea continua) del Sm y el Dy para las disoluciones acuosas de $Sm^{3+}$ y $Dy^{3+}$ . . . . .  | 192 |
| 5.19. Umbral $L_3$ de los espectros XANES de las disoluciones acuosas 0.1m de $LaCl_3$ , $Tb(CF_3SO_3)_3$ y $Lu(CF_3SO_3)_3$ junto con los espectros simulados obtenidos para los distintos cationes. En el caso de $Tb^{3+}$ y $Lu^{3+}$ un segundo espectro simulado aplicando una contracción a la geometría entorno al ion del 3% se ha incluido. . . . . | 193 |
| 5.20. Umbrales $L_2$ y $L_1$ de los espectros XANES de las disoluciones acuosas 0.1m de $Tb(CF_3SO_3)_3$ y $Lu(CF_3SO_3)_3$ junto con los espectros simulados obtenidos para los dos cationes. Un segundo espectro simulado aplicando una contracción a la geometría entorno al ion del 3% se ha incluido. . . . .  | 194 |
| 5.21. Umbrales L de los espectros XANES de la disolución acuosa 0.1m de $Lu(CF_3SO_3)_3$ junto con los espectros simulados obtenidos considerando la estructura de solvatación completa o sólo la primera capa. . . . .   | 195 |
| 5.22. Representación de las distribuciones del ángulo $\widehat{HOH}$ de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los lantánidos. . . . .  | 201 |
| 5.23. Representación de las distribuciones del ángulo de inclinación, $\phi$ , de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los lantánidos. . . . .   | 202 |

- 5.24. Representación de las distribuciones del ángulo de inclinación,  $\gamma$ , de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los lantánidos. . . . . 203
- 5.25. Representación de las distribuciones del dipolo del agua,  $\mu_{\text{agua}}$ , teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los lantánidos. . . . . 204





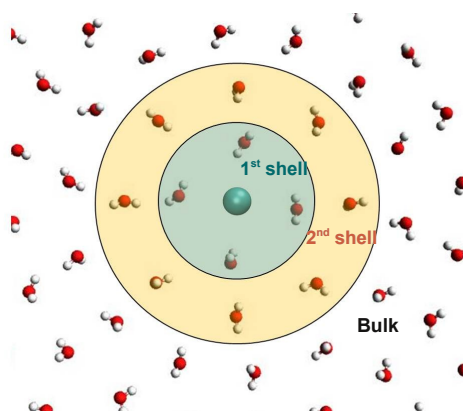


---

# Abstract

The study of aqueous solutions of inorganic salts was one of the first research topics in physical chemistry. There is a great interest in this topic based on the growing need of knowing more about the properties and behavior of these ions in aqueous media. The behavior of these ions provides important information for future applications in a wide variety of fields, thereby knowing the characteristics that define a system in aqueous solution we can evaluate its impact on the environment. The aqua ions, with general formula  $[M(H_2O)_n]^{m+}$ , are the structures that metal cations,  $M^{m+}$ , adopt in aqueous solution when chemical conditions inhibit other species as may be hydrolysed and polymeric forms. The physical chemistry that governs condensate media depends on the polarizable character of the water molecules and the charge of the metal cation,  $m^+$ . In this sense, electrostatic effects can be so strong that the perturbation produced in the solvent goes beyond the aqua ions formation and other solvation shells may be defined around the central metal cation. The definition of the hydration structure was first proposed by Frank and Evans, in a seminal paper<sup>1</sup> where their *concentric shells model* was developed (see Figure 1).

To build a good description of systems that contain metal cations in aqueous solution, we need to consider both the interactions involving the ions, and those that occur among other particles of the system. A liquid is a condensed phase in which intermolecular interactions compete with the molec-



**Figure 1** *The concentric shells model of Frank and Evans.*

ular motion that tends to increase disorder. It is apparent that the interaction energy between molecules is critical for determining the liquid properties and the solvent effects on a solute. Intrinsic to the nature of the system, we must bear in mind that a realistic modelization of a solution needs the number of particles to be extremely large. This limits, in principle, the application of quantum methodologies and implies the need for statistical averages to consider the enormous number of possible system configurations. However, the development of quantum mechanics together with the renewed possibilities of computational calculations in the 1970s, meant that it was possible to apply the ideas mentioned above in Quantum Chemistry i.e. one could explicitly introduce the solvent at a quantum mechanical level.

From the Quantum Chemistry view, there are three ways to represent a solvated ion in solution and thus take into account the solvent effects on a solute: In the *discrete model*,<sup>2</sup> the solute is surrounded by a number solvent molecules forming a cluster where intermolecular interactions between the ion and the nearest solvent environment may be accounted for. A different methodology known as *continuous model* describes the solvent as a polarizable dielectric continuum, where the solute is included in a cavity. The combination of both methods leads to the *semicontinuous models*, in which the solute and the closest solvent molecules are immersed into a cavity, which in turn is surrounded by a polarizable dielectric continuum. Thus, in addition to long-range interactions, the specific effect of solvent molecules on the so-

lute is also taken into account, meaning that this method is presented as a very reasonable approach to determine some properties of metal cations in aqueous solution.<sup>3,4</sup>

Parallel to the use of these methods wherein the solvent is defined as a polarizable continuum, the application of statistical techniques to the study of ionic solutions has been a very useful tool that has grown in recent decades.<sup>5</sup> These techniques provide numerical solutions of great value. The use of statistical techniques, in order to perform classical computer simulations, is necessary as the number of particles used (typically in the order of thousands) prevents the use of mechano-quantum techniques. In this thesis we have chosen the Molecular Dynamics method to perform simulations of the metal cations in aqueous solution. Alternatively, there are QM/MM methods, wherein the reagent subspace system is explicitly treated by quantum methods (QM), while the rest of the system is treated with molecular mechanics methods (MM). This hybrid method takes advantage of the accuracy and generality of quantum treatment for reactive part that affects the solute, and computational economy for classical calculation.<sup>6</sup> In general, one could say that using quantum mechanical methods, the solute description is reasonably fairly accurate, but as far as the solvent is concerned, it is defined roughly. The use of statistical techniques ensures that the condensed medium is described by means of an atomistic description. The latter analysis leads to the need of combining quantum and statistical techniques to provide adequate theoretical descriptions of these solutions.

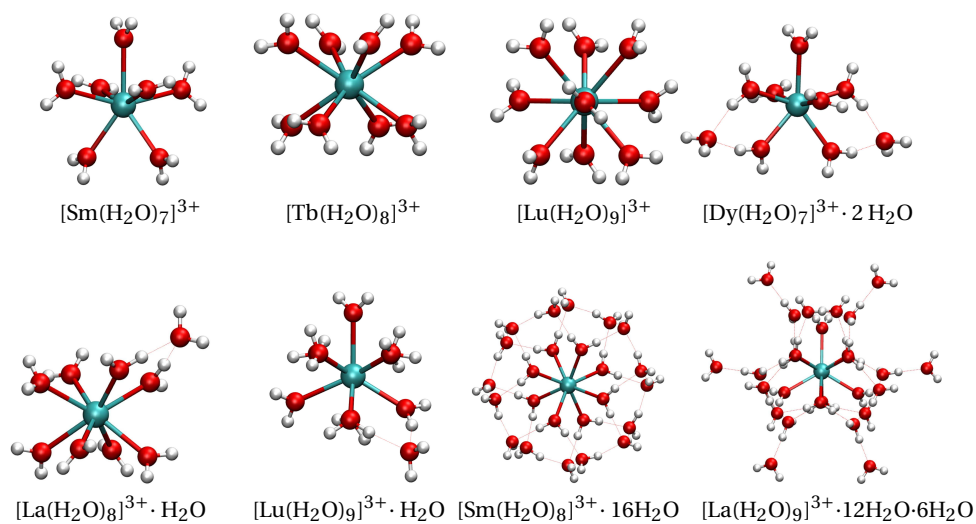
The hypothesis is that the theoretical models of solutions that contain metal cations can provide an appropriate description of real systems. Such descriptions can be obtained either by the macroscopic properties comparable to those determined experimentally or by microscopic information, which may obtain schemes and models to qualitatively understand the behavior of systems. When considering a metal cation in an aqueous system, the ion undergoes intermolecular interactions that can be theoretically described by means of interaction potentials. These potentials are adjusted to reproduce potential energy hypersurfaces obtained by quantum mechanical calculations, and are called *ab initio* interaction potentials (or *first-principles*). In some way, outperform the empirical potential both due to not requiring the existence of experimental data for their construction and the widest application

range, as they were not fitted to reproduce a set of particular experimental conditions.

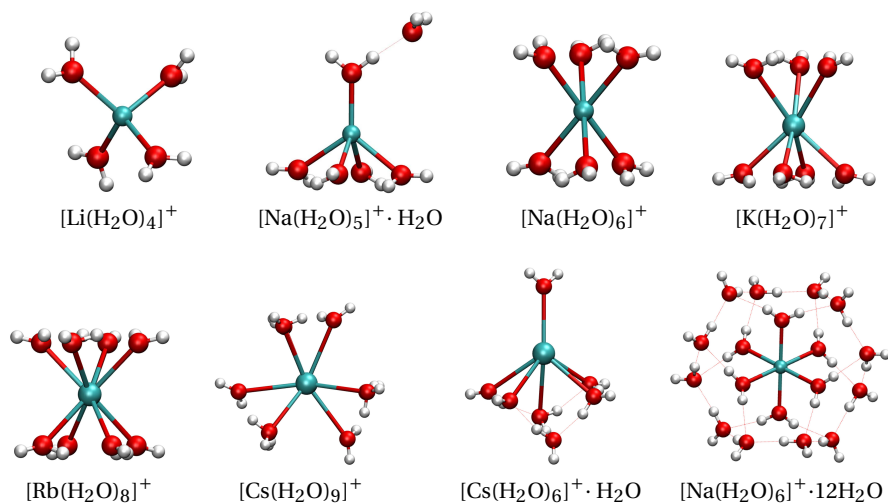
To develop an interaction potential between a metal cation  $M^{m+}$  and water, we follow a well structured methodology to reproduce, as accurate as possible, the interactions among the different particles in our system. These steps are:

1. First of all, it is necessary to generate a potential energy hypersurface corresponding to the system using *ab initio* calculations. For it, two important points are considered:
  - Set a microscopic model to reproduce the structure of the cation in water taking different  $[M(H_2O)_n]^{m+}$  species in solution, varying the number of water molecules,  $n$ . Cations plus their first and second hydration shells were taken into account (see Figures 2 and 3).
  - Energetic and structural evaluation, and selection of geometries to include in the hypersurface.
2. To set the *ab initio* interaction energies, to a functional form of the potential, previously developed in the group.<sup>7-9</sup> The exchangeable and polarizable Hydrated-Ion-Water model<sup>10,11</sup> was used to describe ion-water interactions and the flexible and polarizable model, MCDHO,<sup>12</sup> for water-water interactions.
3. To check the validity of the developed potential by optimizing geometrical structures of clusters and comparing them with the *ab initio* ones.
4. To simulate EXAFS spectra from MD simulation snapshots and compare them with the experimental ones.

In order to improve the methodology to obtain cation interaction potentials in aqueous solution, this thesis has included a refined method due to the fact that the MCDHO potential shows an anomalous behavior depending on the water molecules orientation and the distances they have. This refinement of the method consists of selecting structures where the MCDHO potential ceases to have a good behavior and, consequently, ignoring them in the adjustment process. This strategy is based on ion-water and water-water



**Figure 2** Some examples of QM-optimized lanthanide structures with one and two hydration shells.



**Figure 3** Some examples of QM-optimized alkali structures with one and two hydration shells.

distance criteria, using a program developed in FORTRAN 90 to select structures (see Appendix A).

The cations chosen in this thesis project are  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Lu}^{3+}$  of the lanthanide series and  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$  of the alkali group. Regarding lanthanide cation choice, there is an overriding reason, with previous studies of the research group,<sup>10,11</sup> we had the necessary information for actinides (specifically for  $\text{Ac}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Cf}^{3+}$  and  $\text{Lr}^{3+}$ , distributed along the actinide series to check the actinide contraction) to take them as models with which to compare the corresponding lanthanides, located above the previous ones.<sup>13</sup> In this sense, there has been a reverse study, given that the lanthanides are generally used as reference models for actinides. The reasoning for the alkali group choice was to check the good performance of the exchangeable Hydrated-Ion-Water model in systems with different physico-chemical properties, which had been hitherto treated, and where the cation charge is reduced to that of monovalent ions.

In the first part of this thesis we have focused on the study of alkali in aqueous solution. Alkali metals belong to the first group of the periodic table and they are lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb), caesium (Cs) and francium (Fr). Francium is the only radioactive (for its most stable isotope) alkali metal. This is the second element less abundant in nature and its applications are scarce and, therefore, we will not study it. In these metals, filling orbitals increase significantly as we move to a lower period, leading to a systematic increase in the atomic number  $Z$  and the metal size. The progressive filling of these orbitals  $ns^1$  (when  $n$  is the principal quantum number referring to the period of the periodic table) together with the single electron in its valence shell, is what gives the main feature of these metals. Alkali metal hydration in aqueous solution plays a crucial role in many processes that are present in a wide variety of fields.<sup>14–16</sup> The high abundance in living systems and Nature is a clear example of it. The high solubility of these metals is responsible for the composition of seawater, being, with a +1 oxidation state the most common form to find these metal ions in aqueous solution. Thus, the chemistry of alkali metals in aqueous solution is governed by these ionic forms.

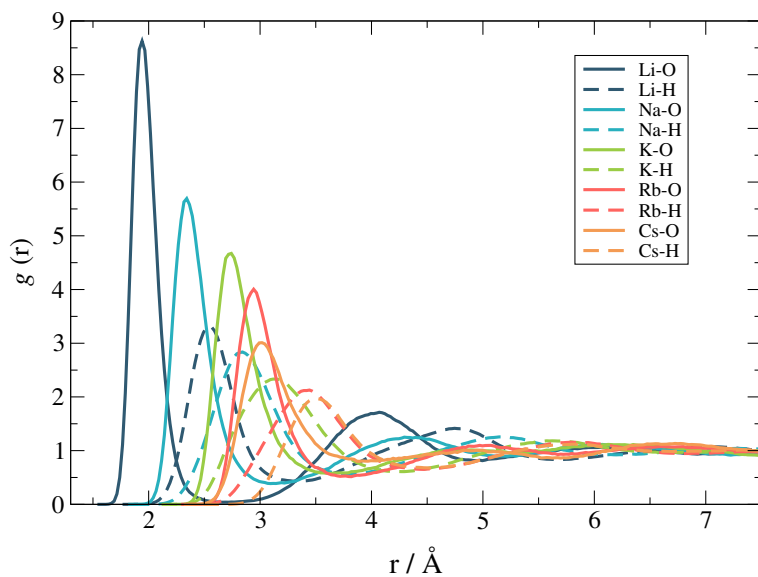
In the second part, we have focused on the study of lanthanide ions in

aqueous solution. Lanthanides are a series of 15 chemical elements that form part of the inner transition elements, also known, along with the actinides, as *rare earths*. These elements occur in the lanthanide series from the atomic number 57 to that of 71, the first being lanthanum (La) and the last one, lutetium (Lu). The lanthanide chemical properties are governed by the more peripheral electronic sublayers. Progressive filling of 4f orbitals means that lanthanide-series features are very peculiar.<sup>13</sup> The main differences between two sets of rare earths arise from the higher bond energies and more effective protection of 4f valence electrons compared to 5f electrons. An interesting method of finding possible differences between both series resides in the study of metal-oxygen distances and coordination numbers for two sets of aquo-ions in solution.<sup>17</sup>

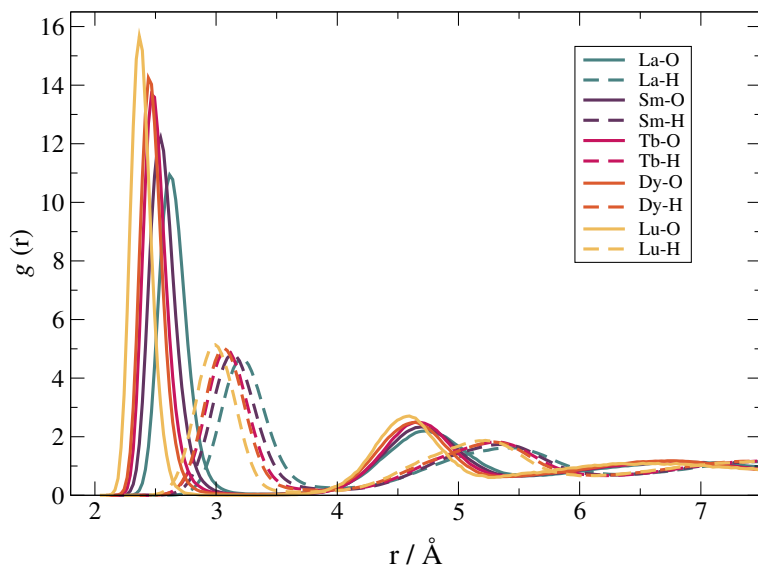
For all cations studied in this thesis, we have built interaction potentials in water using the methodology explained above. We have carried out Molecular Dynamics simulations under the NPT ensemble with one metal cation and 1000 water molecules in a cubic box, where both temperature and pressure conditions were kept at 300 K and 1 atm, respectively. Radial distribution functions (RDF) for each ion are shown in Figures 4 and 5.

We have studied some structural properties of both sets of cations. RDFs of alkali show a well defined first peak and an increase in the M-O distance is observed when going down in the group (range of [1.94-3.02] Å from  $\text{Li}^+$  to  $\text{Cs}^+$ ). After the RDFs integration, we obtain coordination numbers indicating the number of water molecules belonging to the first solvation shell, going from 4.00 to 9.04 for  $\text{Li}^+$  and  $\text{Cs}^+$ , respectively. An increase in the coordination number is observed when going down in the group. Furthermore, the Ln-O distances for the lanthanides go from 2.62 to 2.37 Å for  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Lu}^{3+}$  respectively in a coordination number range of 9.10-8.00. We can see a very well defined first solvation peak. In lanthanides we found clear evidence of a decrease in the number of water molecules in the first hydration shell, and in Ln-O distances along the lanthanide series. It is worth mentioning that in the lanthanide series, the  $Z$  charge implies the monotonic filling of the 4f subshell, whereas in the alkaline series, the  $Z$  charge implies the filling of an s-orbital of a different shell.

Finally, we have carried out theoretical simulations of the XAS spectra



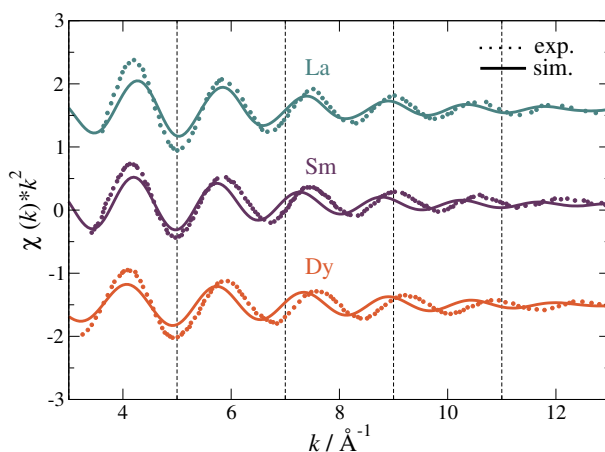
**Figure 4** Radial distribution functions of alkali, obtained from Molecular Dynamics simulations using developed potentials.



**Figure 5** Radial distribution functions of lanthanides, obtained from Molecular Dynamics simulations using developed potentials.



from snapshots of MD simulations of the five lanthanides and two alkali ions ( $\text{K}^+$  and  $\text{Rb}^+$ ). We have compared these simulated spectra with the experimental ones. An example of the EXAFS spectrum is shown in Figure 6. Here we compare experimental EXAFS spectra (K-edge) of  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  in aqueous solutions with the simulated ones.



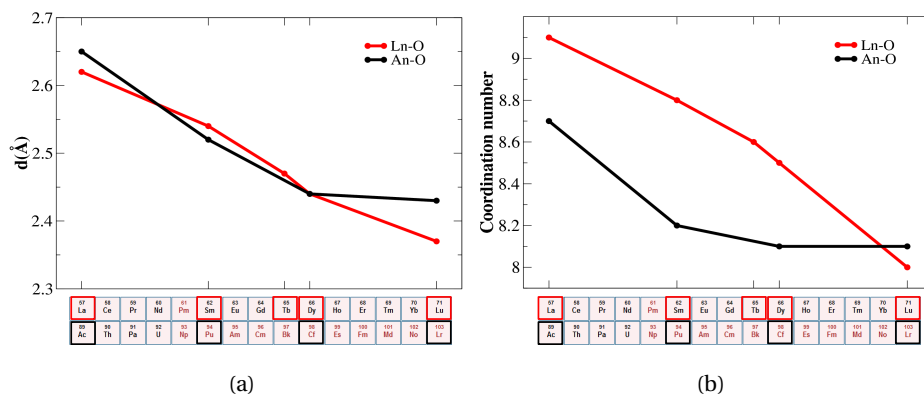
**Figure 6** Comparison of the experimental spectra (dots) and simulated (solid line)  $k^2$ -weighted EXAFS at the K-edge for  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  in aqueous solutions.

In Figure 7 we have plotted some structural properties to compare graphically the behaviour of lanthanides with that of actinides previously obtained in the group.<sup>18</sup>

In this thesis we have checked the good quality of the exchangeable Hydrated-Ion-Water model applied to two sets of cations with significant differences in their physicochemical properties. Interaction potentials developed for lanthanides show an excellent agreement with those obtained before for actinides. Furthermore, interaction potentials developed for alkali ions show good results. The X-ray absorption spectra support the high level of quality for the obtained results.

## Bibliography

1. Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507–532.



**Figure 7** Comparison of some structural properties between the two sets of inner transition elements: (a) Ln-O and An-O distances (in Å). (b) Coordination numbers.

- Pullman, A. *The Supermolecule Approach to the Solvation Problem*; Daudel R. et al. (Ed); D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1980; pp 1–24.
- Sánchez Marcos, E.; Pappalardo, R. R.; Rinaldi, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8928–8932.
- Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 4444–4448.
- Gao, J. *Reviews in Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 2007; pp 119–185.
- Andrés, J., Bertrán, J., Eds. *Química Teórica y Computacional*; Universitat Jaume I., 2000.
- Pappalardo, R. R.; Martínez, J. M.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11748–11754.
- Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4500–4504.
- Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E.; Refson, K.; Díaz-Moreno, S.; Muñoz-Páez, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3272–3282.
- Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; den Auwer, C.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 22, 3811–3815.
- Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J.*

- Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214104(1)–214104(11).
12. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
  13. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley, 2006.
  14. Burgess, J. *Metal Ions in Solution*; Harwood: New York, 1978.
  15. Martell, A. E.; Hancock, R. D. *Metal Complexes in Aqueous Solutions*; Plenum Press: New York, 1996.
  16. Barthel, J. M. G.; Krienke, H.; Kunz, W. *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*; Steinkopff: Darmstadt, 1998.
  17. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; Wiley, 1997.
  18. Galbis, E. Microsolvatación de cationes en disolución. Desarrollo del modelo de Ión Hidratado Intercambiable y su aplicación a la química de cationes radiactivos. Ph.D. thesis, Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, 2010.



# Introducción

El estudio de disoluciones acuosas de sales inorgánicas fue uno de los primeros temas de investigación en Química Física. Existe un gran interés en este tema basado en el incesante propósito de conocer más sobre las propiedades y el comportamiento de dichos iones en medio acuoso. Un claro reflejo de ello, es el reconocimiento de nuevas propiedades químicas, bioquímicas y medioambientales que están estrechamente relacionadas con el comportamiento físico-químico de las disoluciones de electrolitos.<sup>1-4</sup> La hidratación de iones metálicos en disolución acuosa juega un papel fundamental en campos tales como la biología, medicina, medioambiente, tecnología nuclear, tecnología de los alimentos, industria metalúrgica y muchos otros procesos que están plenamente vigentes en la Química actual.<sup>2-4</sup> El comportamiento de estos iones proporciona una importante información necesaria para futuras aplicaciones en una amplia variedad de campos, así, sabiendo cuales son las características que definen un sistema en disolución acuosa, podemos saber su repercusión en el medio cuando actúan con el *role* de electrolitos de fondo.

La hipótesis de partida es que los modelos teóricos de disoluciones que contienen cationes metálicos, pueden proporcionar una descripción apropiada de los sistemas reales. Dicha descripción puede darse bien por la obtención de propiedades macroscópicas comparables a las determinadas experimentalmente, o bien por la obtención de información microscópica, de

la cual, pueden obtenerse esquemas y modelos que permitan comprender cualitativamente el comportamiento de los sistemas.

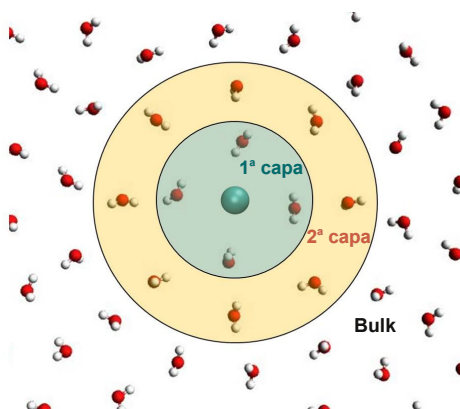
Cuando se considera un catión metálico en un sistema acuoso, dicho catión experimenta una serie de interacciones electrostáticas y no electrostáticas que pueden definirse mediante descripciones teóricas. Dichas interacciones están descritas por medio de los potenciales intermoleculares que se construyen de tal forma que las funciones matemáticas que los describen dependen de un conjunto de parámetros que se ajustan con el fin de poder reproducir determinados resultados experimentales o teóricos. Aquellos potenciales que se ajustan para reproducir hipersuperficies de energía potencial obtenidas mediante cálculos de Mecánica Cuántica reciben el nombre de potenciales de interacción *ab initio* (o de primeros principios), y aventajan a los potenciales empíricos en que no precisan de la existencia de datos experimentales para su construcción. En principio, los cálculos cuánticos nos permiten obtener información energética a lo largo de toda la hipersuperficie de energía potencial, de modo que mediante las simulaciones con potenciales de interacción *ab initio*, podemos conseguir tanto la reproducción de medidas experimentales como la predicción de medidas que todavía no se han realizado. Así, sabiendo cual es la energía de interacción entre las partículas del sistema, podemos hacer uso de las simulaciones por ordenador, las cuales permiten obtener una visión detallada de los fenómenos microscópicos que tienen lugar en el sistema considerado, así como las correspondientes traslaciones a propiedades macroscópicas.

Los sistemas elegidos han sido  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  de la serie de los lantánidos y  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  del grupo de los alcalinos. Esta elección no ha sido ni mucho menos aleatoria, existen motivos fuertemente fundamentados. En relación a los lantánidos existe una razón primordial, y es que con los estudios previos que existen en el grupo de investigación,<sup>5,6</sup> se dispone de la información paralela sobre varios actínidos, concretamente para  $\text{Ac}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Cf}^{3+}$  y  $\text{Lr}^{3+}$ , distribuidos a lo largo de la serie para comprobar la contracción actínida, para tomarlos como modelo con los que comparar los correspondientes lantánidos.<sup>7</sup> En este sentido, se ha realizado un tipo de estudio inverso dado que generalmente son los lantánidos los que se utilizan como modelos de referencia de los actínidos. En cuanto a los alcalinos, el motivo primordial sería el de comprobar el buen funcionamiento del modelo in-

tercambiable del Ión-Hidratado en sistemas con propiedades fisico-químicas distintas de las que hasta ahora se habían tratado.

## 1.1. Acuoiones

Los acuoiones, de fórmula general  $[M(H_2O)_n]^{m+}$ , son las estructuras que adoptan los cationes metálicos,  $M^{m+}$ , en disolución acuosa cuando las condiciones químicas inhiben otro tipo de formaciones como podrían ser los derivados hidrolizados y poliméricos. La fisicoquímica que rige en los medios condensados depende tanto del carácter polarizable de las moléculas de agua, como de la carga neta implícita del catión metálico,  $m+$ . En este sentido, los efectos electrostáticos pueden ser tan fuertes que la perturbación producida en el disolvente va más allá de la formación de acuoiones, definiéndose diferentes capas de solvatación alrededor del catión metálico central. La definición de la estructura de hidratación fue propuesta por Frank y Evans, y es conocida como *modelo de capas concéntricas*<sup>8</sup> (ver Figura 1.1).



**Figura 1.1** Modelo de capas concéntricas de Frank y Evans.

Para poder llevar a cabo una buena descripción de sistemas que contienen cationes metálicos en disolución acuosa, necesitamos dar cuenta tanto de las interacciones en las que interviene el ión, como de las que se producen entre las demás partículas del sistema. Un líquido es una fase condensada en la que las interacciones intermoleculares compiten con el movimiento molecular que tiende a aumentar el desorden. Es evidente pues, que la energía

de interacción entre las moléculas es clave para determinar las propiedades del líquido y los efectos del disolvente sobre un soluto. Intrínseco a la naturaleza del sistema, debemos tener en cuenta que para dar una reproducción realista de una disolución, el número de partículas debe ser grande. Esto limita, en principio, la aplicación de metodologías cuánticas e implica la necesidad de introducir promedios estadísticos para poder considerar el enorme número de posibles configuraciones del sistema. Sin embargo, el desarrollo computacional de la Mecánica Cuántica junto con el aumento de la potencia de cálculo en la década de los 80, hizo que las ideas anteriormente mencionadas fueran de aplicación en la Química Cuántica, es decir, se pudo introducir el disolvente a un nivel mecano-cuántico.

Desde el punto de vista de la Química Cuántica, hay tres formas de representar la solvatación de un ión en disolución y con ello, tener en cuenta el efecto del disolvente sobre un soluto: En el *modelo discreto*,<sup>9</sup> el soluto se rodea de un cierto número de moléculas de disolvente formando un agregado aislado con el fin de representar las interacciones intermoleculares entre el ión y el entorno más próximo del disolvente. Aunque los efectos de solvatación están determinados esencialmente por interacciones de corto alcance, este modelo necesita disponer de un mayor número de moléculas de disolvente. De forma paralela se desarrolla una metodología diferente conocida como *modelo continuo*. Este último, describe al disolvente como un continuo dieléctrico polarizable dentro del cual se incluye el soluto en una cavidad. Esta cavidad debería reproducir la forma del soluto e incluir su distribución de carga completa, así como excluir el espacio que puede ocupar el disolvente. Martínez et al.<sup>10</sup> han demostrado que un cambio selectivo en los radios atómicos correspondientes a algunos de los átomos del soluto, representa una manera adecuada de cambiar la forma de la cavidad. Aunque el modelo continuo recoge buena parte de las interacciones de largo alcance que tiene lugar en disolución y que es de suma importancia en medios condensados, este modelo es incapaz de proporcionar una información molecular detallada acerca de la interacción entre el soluto y las moléculas próximas del disolvente. Por ello, la combinación de ambos métodos hace que surjan los *modelos semicontinuos* en los que el soluto y las moléculas de disolvente más cercanas se introducen en una cavidad de forma discreta, la cual, está rodeada por un continuo dieléctrico polarizable. De esta forma, además de las interacciones de largo alcance, el efecto molecular del disolvente sobre el soluto también se



tiene en cuenta. Es por ello que este método se presenta como una aproximación muy razonable para determinar algunas de las propiedades de cationes metálicos en disolución acuosa.<sup>11,12</sup>

De manera paralela al uso de estos métodos donde el disolvente está definido como un medio continuo polarizable, la aplicación de técnicas estadísticas al estudio de disoluciones iónicas ha sido una herramienta de gran utilidad que ha experimentado un gran auge en las últimas décadas,<sup>13</sup> ya que han ofrecido soluciones muy útiles. Con el uso de técnicas estadísticas, se pueden llevar a cabo simulaciones clásicas por ordenador donde el número de partículas empleadas (normalmente del orden del millar o superior), hace inviable el uso de técnicas mecano-cuánticas. Las técnicas estadísticas más habituales aplicadas al estudio de disoluciones de electrolitos han sido los métodos de Monte Carlo y de Dinámica Molecular. El primero de ellos calcula las propiedades termodinámicas sobre un promedio de configuraciones muestreadas aleatoriamente mediante un proceso estocástico, el segundo, aplica las ecuaciones de Newton para muestrear trayectorias dependientes del tiempo. En esta tesis se ha elegido el método de Dinámica Molecular para llevar a cabo las simulaciones de los cationes metálicos en disolución acuosa, ya que, debido a su carácter determinista, podemos obtener una mejor estadística con un coste computacional menor que empleando el método de Monte Carlo. Asimismo, la MD permite la obtención de propiedades dinámicas no determinables mediante el método de MC. Conviene indicar que es en esta tesis donde se ha implementado el método para utilizar el modelo tipo MCDHO en Dinámica Molecular.

Por otro lado, están los llamados métodos QM/MM, donde el subespacio esencial del sistema es tratado explícitamente con métodos cuánticos (QM), mientras que el resto del sistema se trata con métodos clásicos de mecánica molecular (MM). Este método híbrido se aprovecha de la exactitud y la generalidad del tratamiento cuántico para la parte esencial que afecta al soluto, y de la economía computacional clásica para el entorno.<sup>14</sup>

De un modo genérico, se podría decir entonces que con el uso de métodos mecano-cuánticos la descripción del soluto se hace, en general, de una forma muy detallada, pero en lo que al disolvente se refiere, se define de manera muy aproximada. El uso de técnicas estadísticas hace que sea el medio

condensado el que esté descrito por medio de una descripción atomística. Este último análisis conduce a la necesidad de combinar ingredientes cuánticos y estadísticos para poder suministrar descripciones teóricas adecuadas de estas disoluciones.

La información obtenida mediante métodos teóricos junto con la que se obtiene experimentalmente para iones metálicos en disolución acuosa, representa una perfecta combinación para poder realizar un estudio comparativo en el estudio de dichos iones. La espectroscopía de absorción de rayos-X, tanto EXAFS como XANES, es una de las técnicas más habituales para la caracterización estructural y electrónica de dichos cationes en disolución.

### 1.2. La química de los Lantánidos

Los lantánidos son una serie de 15 elementos químicos que forman parte de los elementos de transición tipo-f, también conocidos, junto con los actínidos, como *tierras raras*. Estos elementos se suceden dentro de la serie lantánida desde el número atómico 57 a 71, siendo el primero el lantano (La) y el último el lutecio (Lu) (ver Figura 1.2). Los lantánidos tienen propiedades químicas regidas por las subcapas electrónicas más periféricas. El progresivo llenado de los orbitales 4f hace que la serie lantánida sea muy peculiar.<sup>7</sup> Algunas de sus características son:

- Los metales lantánidos, a excepción del Pm, no son radiactivos.
- Todos los lantánidos se encuentran en la naturaleza, aunque el Pm es prácticamente inexistente debido a la inestabilidad de todos sus isótopos.
- La principal fuente de metales lantánidos son los minerales inorgánicos monacita, bastnasita y xenotima.
- Debido a su alta energía de hidratación, los lantánidos pueden formar fácilmente complejos hidratados.
- Se caracterizan por un estado de oxidación +3 y su química fundamental es precisamente la que se da en disolución acuosa. Normalmente, tampoco es posible, desde el punto de vista energético, la ionización

más allá del ión trivalente y esto es lo que conduce a su estado de oxidación característico.

- Todas las especies trivalentes tienen un radio iónico muy grande.
- La química de los lantánidos se diferencia de la de los elementos del grupo principal y de los metales de transición tipo-d debido a la naturaleza de los orbitales 4f. Éstos están protegidos por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$  que ocupan posiciones más externas. Como consecuencia de esto, la química de los lantánidos se determina en gran parte por su tamaño.
- El lantano es el único que no tiene electrones 4f ni en el metal, ni en cualquiera de sus iones.
- Las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los complejos lantánidos están, en gran parte, determinadas por el ligando. Las geometrías que adoptan en la coordinación vienen determinadas por factores estéricos de dichos ligandos.
- Las aplicaciones más habituales son de tipo industrial, utilizados para la fabricación de láseres, materiales cerámicos, materiales superconductores, lentes en amplificadores ópticos, imanes, chips, etc. Otros lantánidos tienen aplicaciones de carácter biomédico como el  $Gd^{3+}$ , utilizado en la formación de imágenes por resonancia magnética nuclear, el  $Ce^{3+}$  en tratamientos neurológicos, y algunos otros en procesos que se abren camino en actividades antitumorales.<sup>15</sup>

Los lantánidos son análogos a los miembros de la serie de transición actínida que se inicia con el actinio (número atómico 89) e incluye los elementos de las tierras raras, torio a laurencio (número atómico 103). Esta comparación de las series de transición lantánida y actínida es importante, teniendo en cuenta que la configuración electrónica de cualquier elemento dado puede ser significativamente diferente para los átomos en estado gaseoso, los iones en sólidos o disoluciones, y en estado metálico. En los iones lantánidos +3, 14 electrones 4f se agregan secuencialmente comenzando con el cerio, de número atómico 58. En la serie de los actínidos, los electrones 5f se añaden sucesivamente, iniciándose formalmente con el torio (con número atómico 90) y terminando con el laurencio. Hay que tener en cuenta la calificación “formalmente”, ya que la configuración electrónica del torio metálico comienza



con el llenado en el orbital  $6d^2$ . En la Tabla 1.1 se recoge un resumen de las configuraciones electrónicas de los lantánidos y de sus cationes trivalentes estudiados en esta tesis.

**Tabla 1.1** Configuraciones electrónicas de los lantánidos estudiados y de sus cationes trivalentes.

|           | <b>M</b>   | <b>M<sup>3+</sup></b> |
|-----------|--|-----------------------|
| <b>La</b> | [Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]                  |
| <b>Sm</b> | [Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>5</sup>   |
| <b>Tb</b> | [Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]4f <sup>8</sup>   |
| <b>Dy</b> | [Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe]4f <sup>9</sup>   |
| <b>Lu</b> | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | [Xe]4f <sup>14</sup>  |

Las principales diferencias entre la serie lantánida y actínida surgen en gran medida de energías de enlace más altas y de una protección más eficaz de los electrones de valencia 4f en comparación con los electrones 5f, lo que conduce a un abanico más amplio de estados de oxidación en la serie actínida. Tanto las similitudes como las diferencias entre las series de los lantánidos y de los actínidos, han tenido un gran valor heurístico en la investigación de sus elementos.

### 1.3. La química en disolución de los Lantánidos en relación con los Actínidos

Los cationes lantánidos en disolución acuosa tienen la característica de existir con un estado de oxidación +3. El estado de oxidación trivalente es la forma más estable en disolución acuosa de los iones lantano, neodimio, prometio, gadolinio, holmio, erbio, tulio y lutecio. Sin embargo, hay otros estados de oxidación que también son estables para algunos de estos iones en disolución acuosa. El europio es uno de los más estables en un estado de oxidación diferente al +3 debido a la fuerte tendencia que tiene hacia el estado divalente, además, los iones samario e iterbio también pueden existir con un estado de oxidación +2. Por otro lado, aunque no es la forma más habitual de encontrarse en disolución acuosa, existen otros lantánidos como cerio, praseodimio, terbio o disprosio, que son capaces de oxidarse hasta un estado +4.

Del mismo modo, para los actínidos, el estado de oxidación +3 es especialmente estable para el actinio y de los actínidos transplutónidos, americio, mendelevio y laurencio.<sup>16</sup> Sin embargo, éstos pueden existir en una variedad de estados de oxidación (de +2 a +7) en disolución acuosa, siendo los más comunes los actínidos trivalentes, tetravalentes, pentavalentes y hexavalentes. A pesar de que muchos de los elementos actínidos tienen un gran número de estados de oxidación, el plutonio es el único que puede existir en disolución acuosa simultáneamente en cuatro estados de oxidación. Las diferencias de los potenciales redox de  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{5+}$  y  $\text{Pu}^{6+}$  son pequeñas en un rango de pH próximo a 8.<sup>17</sup>

La mayoría de los datos de hidratación iniciales publicados para los cationes trivalentes de actínidos derivaron, por analogía, de los datos experimentales obtenidos para los iones lantánidos trivalentes. En los estudios sobre lantánidos, los datos son coherentes con la formación de una serie isoestructural que contiene nueve moléculas de agua de coordinación para los primeros miembros de la serie produciéndose a mitad de la serie lantánida una transición hacia una serie isoestructural cuyos miembros poseen una coordinación de ocho moléculas de agua. Esto refleja la disminución del radio al aumentar el número atómico, esto es, la contracción lantánida. La transición entre el número de coordinación de nueve a ocho, se produce entre Pm y Dy para la serie lantánida, conociéndose este cambio como la ruptura del gadolinio (o del inglés *gadolinium break*).<sup>18-24</sup> Los cationes trivalentes tanto de la serie actínida como de la serie lantánida tienen radios iónicos similares, y se observa un descenso similar en el número de hidratación de nueve a ocho para los elementos actínidos trivalentes entre Am y Es,<sup>25,26</sup> que abarcan el mismo rango de radio catiónico que entre Pm y Dy.

## 1.4. La química de los Alcalinos

Los alcalinos son un conjunto de 7 elementos químicos situados en el primer grupo de la tabla periódica. El primero de ellos, el Hidrógeno (H), es un gas, y es el único alcalino considerado como no metal, de modo que debido a la diferencia de propiedades respecto al resto de elementos del grupo, éste suele definirse de manera independiente como un elemento singular. El resto de elementos de este grupo son metales alcalinos, y lo forman litio, sodio,

potasio, rubidio, cesio y francio, con números atómicos 3, 11, 19, 37, 55 y 87, respectivamente. (ver Figura 1.2). En estos metales, el llenado de orbitales va aumentando notablemente a medida que pasamos a un periodo más bajo, lo que conduce a un aumento sistemático en el número atómico  $Z$  y en el tamaño del metal. Algunas de las características principales de estos metales son:

- Se encuentran en la zona “s” de la tabla periódica con una configuración electrónica  $ns^1$  en la capa más externa, de modo que solo tienen un electrón de valencia. El estado de oxidación de estos metales es +1.
- Estos metales tienen tendencia a perder el único electrón situado en su nivel energético más externo, por lo que tienen baja energía de ionización y poca afinidad electrónica.
- La reacción que tiene lugar entre los alcalinos en estado metálico con el agua u otras sustancias químicas es muy violenta. Son metales blandos que presentan densidades muy bajas y son buenos conductores de calor y electricidad.
- En la naturaleza no se encuentran como sistemas neutros, los alcalinos se combinan con otros elementos para formar sales y minerales inorgánicos. Los compuestos típicos de los alcalinos son solubles en agua y están presentes en el agua de mar y en depósitos salinos.
- Sus compuestos tienen un gran número de aplicaciones, desde biomédicas a usos en la industria nuclear como refrigerantes líquidos en centrales nucleares o en baterías recargables.
- Los iones alcalinos están muy presentes en células vivas. Concretamente los iones sodio y potasio están involucrados en importantes procesos bioenergéticos.
- El francio es el único metal alcalino que presenta radiactividad. Éste es el segundo elemento menos abundante en la naturaleza y sus aplicaciones son prácticamente nulas. Los isótopos de cesio  $^{134}\text{Cs}$  y  $^{137}\text{Cs}$  también presentan alta radiactividad, al estar involucrados en cadenas de desintegración nuclear.<sup>16</sup>

- El cesio es el metal más electropositivo de la tabla periódica, siendo éste el elemento más reactivo reaccionando incluso con hielo a  $-116^{\circ}\text{C}$ .

El nombre de este grupo de metales proviene de la palabra árabe *álcali*, que significa cenizas, ya que los primeros compuestos de sodio y potasio fueron descubiertos en cenizas de maderas. De hecho, el nombre del metal alcalino potasio, deriva del inglés *pot ashes*, que significa “ceniza de olla”, haciendo referencia a la obtención de potasio por evaporación de cenizas empapadas en agua introducidas en una olla antes de la era industrial.<sup>27</sup>

La hidratación de metales alcalinos en disolución acuosa desempeña un papel crucial en multitud de procesos que están presentes en una amplia variedad de campos. Su alta abundancia en sistemas vivos y en la naturaleza es un claro reflejo de ello. La alta solubilidad de estos metales es la responsable de la composición del agua marina, siendo la forma más habitual de encontrar a estos iones metálicos en disolución acuosa con un estado de oxidación +1. De este modo, la química de los metales alcalinos en disolución acuosa está gobernada por estas formas iónicas.

Los diferentes estudios tanto a nivel teórico como experimental de los metales alcalinos en disolución acuosa, han proporcionado información fundamental acerca del comportamiento de éstos como la estructura del hidrato, la distancia de las moléculas de agua al ión, la dinámica de dichos iones, etc.<sup>1,2,28-39</sup> Las propiedades físicoquímicas de los alcalinos son semejantes entre ellos puesto que pertenecen a un mismo grupo dentro de la tabla periódica, sin embargo, el hecho de que cada elemento esté situado en un periodo diferente con un aumento escalonado en sus niveles energéticos (ver Tabla 1.2), conduce a que las propiedades estructurales varíen más drásticamente.

El cambio tan notable a nivel estructural que se da en este grupo, puede describirse a través de una de las propiedades más importantes de los iones en disolución acuosa, el tamaño de dicho ión expresado en términos de radio iónico. En disolución acuosa, el comportamiento de un ión depende de la naturaleza de éste, de la de los átomos vecinos y de la interacción entre ellos. El radio iónico de los alcalinos varía de forma muy acusada debido al aumento relativamente brusco de sus orbitales atómicos al descender en el grupo, lo que conduce a que exista una disparidad relativamente grande entre ellos en



**Tabla 1.2** Configuraciones electrónicas de los alcalinos estudiados y de sus cationes monovalentes.

|           | <b>M</b>            | <b>M<sup>+</sup></b> |
|-----------|---------------------|----------------------|
| <b>Li</b> | [He]2s <sup>1</sup> | [He]                 |
| <b>Na</b> | [Ne]3s <sup>1</sup> | [Ne]                 |
| <b>K</b>  | [Ar]4s <sup>1</sup> | [Ar]                 |
| <b>Rb</b> | [Kr]5s <sup>1</sup> | [Kr]                 |
| <b>Cs</b> | [Xe]6s <sup>1</sup> | [Xe]                 |

lo que se refiere a valores de distancia ión-agua, número de coordinación, etc.

Este efecto tiene una gran repercusión desde un punto de vista global en los resultados obtenidos en los diferentes sistemas tratados en esta tesis. El rango de valores que obtenemos para un conjunto de elementos pertenecientes a un grupo de la tabla periódica como el de los alcalinos, es mucho más disperso de lo que cabría esperar para una serie. Análogamente, los resultados que se darían en una serie como la de los lantánidos, se esperarían con mayor homogeneidad, de modo que el rango en el que se moverían estos valores sería más pequeño. Este efecto es una de las mayores diferencias entre los dos sistemas estudiados en la presente tesis y, aunque sea algo sencillo, ha hecho que el planteamiento inicial para ambos sistemas haya sido abordado de manera diferente.

## 1.5. Estructura y objetivos de la tesis

El propósito general de esta tesis consiste en el estudio detallado del comportamiento físico-químico de algunos iones de la serie lantánida y del grupo de los alcalinos en disolución acuosa. Todo el contenido se ha organizado en cinco capítulos. En este primero se ha expuesto una breve introducción sobre el concepto de acuoión y algunas generalidades de los sistemas estudiados.

En el capítulo 2 se describen principalmente algunos fundamentos generales en los que se basa esta tesis, así como la metodología concreta empleada. Con objeto de mejorar la metodología de obtención de potenciales de interacción de cationes en disolución acuosa, se ha incluido un nuevo método de cribado que consiste en seleccionar estructuras que muestren un compor-

tamiento anómalo y prescindir de ellas en el proceso de ajuste. Esta nueva estrategia de refinado fundamentada en base a un criterio de distancias ión-agua y agua-agua también se explica en este capítulo.

En el capítulo 3 se aborda el desarrollo de los potenciales de interacción de cada uno de los cationes estudiados en disolución acuosa:  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  de la serie de los lantánidos y  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  del grupo de los alcalinos. Con objeto de estudiar la estructura de dichos acuoiones, se aplica la metodología de obtención de potenciales de interacción de estos cationes en disolución acuosa, para lo cual se ha empleado el modelo de ión hidratado<sup>40</sup> intercambiable y polarizable, desarrollado por nuestro grupo junto con el modelo de agua flexible y polarizable, MCDHO.<sup>41</sup> En este capítulo se ha comprobado la calidad del modelo de ión hidratado para los nuevos cationes estudiados.

El análisis de los resultados obtenidos de las simulaciones de Dinámica Molecular empleando los nuevos potenciales desarrollados, junto con los resultados tanto experimentales como teóricos derivados de los espectros EXAFS para los alcalinos, se discuten en el capítulo 4. Asimismo, en el capítulo 5 se lleva a cabo un estudio combinado semejante para los lantánidos.

Por último, en el capítulo 6 se resumen las principales conclusiones obtenidas en esta tesis.

Además de los seis capítulos en los que se ha estructurado esta tesis, al comienzo de ésta podemos encontrar un breve *Abstract* que recoge las principales motivaciones y resultados más importantes redactados en inglés. Al final de la tesis se encuentran los apéndices, en los cuales se recopilan algunos de los programas y ficheros empleados para llevar a cabo el estudio de nuestros sistemas.

## 1.6. Bibliografía

1. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; Wiley, 1997.
2. Burgess, J. *Metal Ions in Solution*; Harwood: New York, 1978.
3. Martell, A. E.; Hancock, R. D. *Metal Complexes in Aqueous Solutions*; Ple-

- num Press: New York, 1996.
4. Barthel, J. M. G.; Krienke, H.; Kunz, W. *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*; Steinkopff: Darmstadt, 1998.
  5. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; den Auwer, C.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *22*, 3811–3815.
  6. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214104(1)–214104(11).
  7. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley, 2006.
  8. Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507–532.
  9. Pullman, A. *The Supermolecule Approach to the Solvation Problem*; Daudel R. et al. (Ed); D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1980; pp 1–24.
  10. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1118–1123.
  11. Sánchez Marcos, E.; Pappalardo, R. R.; Rinaldi, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8928–8932.
  12. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4444–4448.
  13. Gao, J. *Reviews in Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 2007; pp 119–185.
  14. Andrés, J., Bertrán, J., Eds. *Química Teórica y Computacional*; Universitat Jaume I, 2000.
  15. Baran J., E. *Lat. Am. J. Pharm.* **2007**, *26*, 626–634.
  16. Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed.; Springer, 2008.
  17. Choppin, G. R.; Liljenzin, J.; Rydberg, J. O. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 3rd ed.; Butterworth-Heinemann: Woburn, MA, 2002.
  18. Choppin, G. R.; Strazik, W. F. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1250–1254.
  19. Choppin, G. R.; Graffeo, A. J. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1254–1257.
  20. Bertha, S. L.; Choppin, G. R. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 613–617.
  21. Habenschuss, A.; Spedding, F. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2797–2806.

22. Habenschuss, A.; Spedding, F. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3758–3763.
23. Habenschuss, A.; Spedding, F. H. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 442–450.
24. Persson, I.; D'Angelo, P.; De Panfilis, S.; Sandström, M.; Eriksson, L. *Chem. Eur. J* **2008**, *14*, 3056–3066.
25. Lundqvist, R.; Hulet, E. K.; Baisden, P. A. *Acta Chem. Scand.* **1981**, *35A*, 653–661.
26. Fourest, B.; Duplessis, J.; David, F. *Radiochim. Acta* **36**, 191–195.
27. Davy, H. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1808**, *98*, 1–44.
28. Conway, B. E. *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics, Studies in Physical and Theoretical Chemistry*; Elsevier, Amsterdam, 1981.
29. Marcus, Y. *Ion Solvation*; Wiley, Chichester, 1986.
30. Marcus, Y. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1475–1498.
31. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
32. Loeffler, H. H.; Rode, B. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 110–117.
33. Azam, S. S.; Hofer, T. S.; Randolf, B. R.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1827–1834.
34. Schwenk, C. F.; Hofer, T. S.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1509–1514.
35. San-Román, M. L.; Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Ortega-Blake, I. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 177–189.
36. Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7062–7073.
37. San-Román, M. L.; Hernández-Cobos, J.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 197–211.
38. Ikeda, T.; Boero, M.; Terakura, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 034501(1)–034501(9).
39. Ikeda, T.; Boero, M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 041101(1)–041101(4).
40. Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4500–4504.
41. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.

## Metodología

### 2.1. Introducción

La Mecánica Cuántica es la ciencia que estudia el comportamiento de la materia a escala subatómica. El propósito de la Química Cuántica es aplicar los principios de aquella a sistemas químicos con el objetivo de interpretar y predecir su estructura electrónica y su reactividad.

Desde tiempo de Tales de Mileto (639-547 a.C.), los filósofos griegos comenzaron ya a indagar racionalmente sobre el universo y el mundo físico. El deseo de averiguar las razones de todo aquello que les rodeaba, nos remonta hasta aquella época. Ya desde la Antigua Grecia se conocía que al frotar ámbar con la piel, éste adquiere la propiedad de atraer cuerpos ligeros. Allá por el 1600 el médico inglés William Gilbert observó que algunos materiales se comportan como el ámbar al frotarlos y que la atracción que ejercen se manifiesta sobre cualquier cuerpo, aun cuando no fuera ligero. El nombre griego correspondiente al ámbar es *elektron* (*ἤλεκτρον*), Gilbert comenzó a utilizar el término eléctrico para referirse a todo material que se comportaba como aquél, lo que originó los términos electricidad y carga eléctrica. Faraday realizó importantes contribuciones en el campo de la electricidad y el electromagnetismo pero no fue hasta 1859 cuando Gustav Kirchhoff introdujo la expresión de cuerpo negro, y posteriormente en 1877 Ludwig Boltzmann sugirió que los estados de energía de un sistema físico debían ser discretos.

Estas aportaciones abrieron poco a poco el paso a la Mecánica Cuántica.

Se podría decir que la Mecánica Cuántica comienza en el año 1900 con la hipótesis cuántica de Max Planck, quien dijo que la radiación no puede ser emitida ni absorbida de forma continua, sino en pequeñas cantidades denominadas *cuantos*, los cuales poseen una energía  $E$  que es igual al término  $h\nu$ . Así fue cómo Planck descubrió una constante fundamental que lleva su nombre,  $h$ , que equivale aproximadamente a  $6.626 \times 10^{-34}$  J·s, usada para calcular la energía de un fotón.

En 1905, Albert Einstein empleó la idea de la cuantización de la energía de Planck, introduciendo así el hecho de que la luz está compuesta de partículas cuánticas individuales. Einstein explicó el efecto fotoeléctrico con un postulado sobre radiación electromagnética en la que dijo que dicha radiación electromagnética podía ser dividida en un número finito de *cuantos de energía*, que más tarde fueron llamados *fotones*.

A partir de aquí empezaron a sucederse distintas teorías sobre la estructura interna de la materia, tratando de explicar su comportamiento y propiedades. Ya en el año 1808 Dalton había tratado de explicar el modelo atómico, donde postulaba que la materia estaba formada por partículas muy pequeñas llamadas átomos, las cuales son indivisibles y no se pueden destruir. Esto abrió paso a siguientes postulados sobre la estructura atómica. En 1904 fue Thomson quien le sucedió con un modelo en el que los electrones, de carga negativa, se distribuían uniformemente en una esfera de carga positiva. En el año 1909, Rutherford propuso un nuevo modelo atómico en el que el átomo poseía un núcleo cargado positivamente el cual estaba rodeado por partículas con carga negativa, los electrones, siguiendo movimientos circulares. No fue hasta 1913 cuando Niels Bohr introdujo la cuantización para explicar un nuevo modelo atómico en el que, haciendo uso del átomo de hidrógeno, explica cómo el electrón solo puede moverse en una órbita circular específica y que, además, lo hace sin emitir energía. Esto se alejaba del pensamiento de la electrodinámica clásica donde estaba establecido que una carga con un movimiento acelerado debía emitir energía continua en forma de radiación. Fruto de esta discordancia de ideas, en 1924, Louis-Victor de Broglie presenta su teoría de ondas de materia, en la que toda partícula debía tener una onda asociada a ella, de esta manera, el movimiento de una partícula como lo es

el electrón, adquiriría a su vez una componente ondulatoria. Así, una partícula de masa  $m$  y velocidad  $v$ , tendría asociada una longitud de onda,  $\lambda$ , tal que  $\lambda = h/mv = h/p$  siendo  $p$  el momento lineal. Esta idea es la que se conoce como dualidad onda-corpúsculo, la cual, resuelve la paradoja en la que la luz puede poseer propiedades de partícula y propiedades ondulatorias.

El hecho de que cada partícula lleve asociada consigo una onda, impone restricciones en la capacidad para determinar al mismo tiempo su posición y su velocidad. Este principio fue enunciado por Heisenberg en 1927, denominado Principio de Incertidumbre, el cual, afirma que cuanto mayor certeza se busque en determinar la posición de una partícula, menos precisión tendremos en saber su cantidad de momento lineal, formulado como  $\Delta x \Delta p \approx h$ . Sería Heisenberg, quien junto con Max Born, desarrollarían en 1925 lo que se conoce como mecánica matricial, donde la formulación matemática define completa y correctamente la mecánica cuántica basándose en las frecuencias y en los niveles de energía del sistema atómico.

Todas estas conjeturas llevaron a que en 1926 Erwin Schrödinger formulara su famosa ecuación:<sup>1-3</sup>

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde el Hamiltoniano, para un sistema de  $N$  electrones y  $S$  núcleos, se puede escribir en unidades atómicas (u.a.) como:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^S \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha}^S \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \\ &\quad + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha}^S \sum_{\beta>\alpha}^S \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde  $i$  y  $j$  corren sobre los electrones y  $\alpha$  y  $\beta$  sobre los núcleos, siendo  $r_{\alpha\beta}$  la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$  con números atómicos  $Z_{\alpha}$  y  $Z_{\beta}$ ,  $r_{i\alpha}$  la distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $\alpha$  y  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ . Los términos  $\hat{T}_e$  y  $\hat{T}_N$  hacen referencia a la energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente. Por último, los términos  $\hat{V}_{Ne}$ ,  $\hat{V}_{ee}$  y  $\hat{V}_{NN}$  definen la energía potencial de atracción entre núcleos y electrones, la energía potencial de repulsión entre electrones y la energía potencial de repulsión

entre núcleos, respectivamente.

Desgraciadamente, la ecuación de Schrödinger solo se puede resolver de manera exacta para el átomo de hidrógeno. Para sistemas complejos con más de un electrón, es preciso recurrir a sucesivas aproximaciones. La primera de estas simplificaciones surge de considerar que los núcleos tienen una masa mucho mayor que la de los electrones, por lo que se puede desacoplar el movimiento de los núcleos del de los electrones. De este modo podemos suponer los núcleos fijos en el espacio, mientras se resuelve la dinámica de los electrones. Esta aproximación, conocida como la aproximación de *Born-Oppenheimer*, conduce a una ecuación más sencilla, dado que algunos términos que tratan la parte nuclear se consideran despreciables o constantes. La expresión correspondiente a la ecuación electrónica es:

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} \quad (2.3)$$

donde el Hamiltoniano electrónico está definido como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{elec}} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^S \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

La resolución de la ecuación anterior no es ni mucho menos trivial y requiere de nuevas aproximaciones. Encontrar las soluciones aproximadas para poder definirlo es el propósito de los modelos teóricos. El *método de Hartree-Fock* (HF) juega un papel fundamental en la resolución de este problema, aquí, el movimiento de cada electrón está gobernado por el campo promedio creado por los electrones restantes del sistema, de ahí, que dicha aproximación también se conozca como “del campo autoconsistente” o SCF (Self Consistent Field). Esto supone que cada electrón viene descrito por una función de coordenadas y espín denominada *espín-orbital*, y que la función de ondas electrónica  $\Psi_{\text{elec}}$ , viene dada por un determinante constituido como producto de dichas funciones.

Un paso importante en la aproximación de HF se produjo cuando Roothaan formuló las ecuaciones SCF, donde expresaba los orbitales moleculares  $\psi_i$ , como una combinación lineal de funciones matemáticas ya conocidas,  $\phi_{\alpha}$ , denominadas *funciones de base*, de modo que:



$$\psi_i = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \phi_{\alpha} \quad (2.5)$$

Este nuevo formalismo LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) reducía el problema de determinar los orbitales moleculares  $\psi_i$ , a calcular los coeficientes  $c_{i\alpha}$ , de los que dependen y con ello simplificar la metodología general para determinar la forma aproximada de la función de ondas.

Sin embargo, la aproximación HF tiene un defecto al despreciar las interacciones repulsivas instantáneas entre los electrones, es decir, al ignorar el hecho de que el movimiento de un electrón está correlacionado con el de los demás electrones. Esta aproximación considera los movimientos de los electrones independientes unos de otros, de modo que no se asume la correlación electrónica, al menos no de manera mayoritaria ya que sí se cumple el principio de Pauli que establece la antisimetría de la función de ondas ante un intercambio de dos electrones.

La principal consecuencia de tal restricción es que la energía HF difiere sistemáticamente de la energía exacta en una cantidad que se denomina energía de correlación, esto es,  $E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}}$ . Será precisamente el adecuado tratamiento de la correlación electrónica el que marque la calidad de los resultados.

Existen diferentes metodologías a la hora de afrontar este problema, una de ellas es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los fundamentos de la DFT se remontan a la década de 1920, cuando Thomas y Fermi fundaron los primeros principios básicos de la DFT mediante el cálculo aproximado de la energía electrónica total usando sólo la densidad de los electrones.<sup>4,5</sup> Esta teoría representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales basados en la obtención de la función de ondas y la introducción de los efectos de la correlación electrónica en la ecuación de Schrödinger electrónica.

## 2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

De acuerdo con la Teoría del Funcional de la Densidad,<sup>6</sup> la energía del estado fundamental de un sistema polieletrónico puede expresarse a partir

de la densidad electrónica, y de hecho el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de ondas para el cálculo de la energía, constituye la base fundamental de la DFT. Esta teoría determina la energía del sistema no como un funcional de  $\Psi$ , sino como un funcional de la densidad electrónica,  $\rho$ :

$$\hat{E}(\rho) = \hat{T}_e(\rho) + \hat{V}_{Ne}(\rho) + \hat{V}_{ee}(\rho) \quad (2.6)$$

Por desgracia, la fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Habitualmente estas expresiones proporcionan resultados sorprendentemente buenos si se consideran las aproximaciones en las que éstas se basan. Los *teoremas de Hohenberg y Kohn*<sup>7</sup> establecieron el formalismo teórico de la DFT. En el primer teorema, Hohenberg y Kohn probaron que para una molécula con un estado fundamental no degenerado, la energía del estado fundamental puede determinarse por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, es decir,  $E_o = E_o(\rho_o)$ . En el segundo teorema, Hohenberg y Kohn proporcionan el principio variacional para  $E(\rho)$ , donde demostraron que para una densidad de prueba  $\rho(\vec{r})$  y un potencial externo  $v(\vec{r})$ , se cumple que  $E_o \leq E[\rho(\vec{r})]$ , de esta forma se asegura que cualquier densidad de prueba da una energía superior o igual a la energía exacta del estado fundamental y de ese modo, la densidad que minimiza la energía total será la densidad del estado fundamental. Así pues, la expresión de la energía como funcional de la densidad quedaría:

$$\begin{aligned} E_o = E(\rho_o) &= \hat{T}_e(\rho_o) + \hat{V}_{Ne}(\rho_o) + \hat{V}_{ee}(\rho_o) \\ &= \hat{T}_e(\rho_o) + \int \rho_o(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \hat{V}_{ee}(\rho_o) \\ &= \int \rho_o(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F(\rho_o) \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde  $F(\rho_o)$  es independiente del potencial externo  $v(\vec{r})$ , con lo que se desconoce la expresión que relaciona  $F(\rho_o)$  con la densidad. Por ello, Kohn y Sham<sup>8</sup> idearon un método introduciendo un sistema de referencia de  $N$  electrones no interaccionantes. De esta forma, la energía cinética de las partículas que interaccionan y de las que no, no es la misma, de modo que se podía efectuar una partición en la energía dada por  $F[\rho(r)]$  de la siguiente manera:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.8)$$

donde  $E_{xc}$  es la energía de correlación-intercambio, la cual se define como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = T_c[\rho(r)] + W_{xc}[\rho(r)] \quad (2.9)$$

siendo  $T_c[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]$  la diferencia de energía cinética entre el sistema real y el sistema de referencia de electrones no interaccionantes y el término  $W_{xc}[\rho(r)] = V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]$ , la energía de correlación-intercambio de la parte electrónica.

### 2.2.1. Funcionales de correlación-intercambio

Tener una buena aproximación en  $E_{xc}$  es crucial para obtener una buena precisión en cálculos de DFT. Una de estas aproximaciones es la denominada aproximación de densidad local, *Local Density Approximation* (LDA), donde las contribuciones de correlación y de intercambio se tratan separadamente. Para la parte correspondiente al intercambio, se toma como modelo el gas de electrones homogéneo y se asume una densidad de electrones constante en cada punto del espacio. Por otro lado, la aproximación de densidad local de espín, *Local Spin Density Approximation* (LSDA), permite tratar las coordenadas de espín, aceptando, por tanto, que los electrones puedan ser de tipo  $\alpha$  o  $\beta$ .

En general, las aproximaciones de densidad local dan buenos resultados, sin embargo, existe una tendencia a sobreestimar la energía y a aumentar la fortaleza de enlace de las moléculas, lo que hace que estas aproximaciones sean desfavorables en ciertos casos. Debido a tal limitación, se introdujeron funcionales de gradiente generalizado, *Generalized Gradient Approximation* (GGA), que no dependen exclusivamente del valor de la densidad, sino que también lo hacen de su gradiente de densidad en cada punto del espacio.<sup>9-12</sup> La energía de correlación-intercambio de la parte electrónica viene ahora dada como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (2.10)$$

El principal inconveniente de los funcionales GGA es que los efectos de intercambio asociados al requerimiento de antisimetría, no los pueden reproducir correctamente.<sup>13-15</sup> Esta limitación puede ser solventada incluyendo parcialmente intercambio exacto procedente de un cálculo Hartree-Fock. De este modo se obtienen los denominados *funcionales híbridos*, con los que la energía de correlación-intercambio se construye como combinación lineal en términos de HF y GGA.

Uno de los funcionales híbridos que goza de una amplia difusión para cálculos DFT moleculares es el B3LYP.<sup>16</sup> La parte de intercambio es la misma que en el BLYP,<sup>15</sup> y el funcional de correlación, propuesto por Becke, introduce tres parámetros semiempíricos:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (2.11)$$

donde  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  y  $a_c = 0.81$  son coeficientes semiempíricos que fueron determinados por medio de ajustes a un conjunto de datos termoquímicos experimentales,  $E_x^{exact}$  es la energía de intercambio exacto,  $\Delta E_x^{B88}$  es el gradiente de corrección de Becke para el intercambio y  $\Delta E_c^{PW91}$  es el gradiente de corrección para la correlación de Perdew y Wang.

El hecho particularmente relevante es que el uso de funcionales híbridos especializados que mezclan intercambio exacto y GGA ajustados empíricamente, son capaces de lograr resultados con una gran precisión, comparable a la que se obtiene con técnicas experimentales.

### 2.2.1.1. Funcionales M06 y M06-2X

Existe un grupo de funcionales que se basan en aproximaciones *hybrid-meta GGA*<sup>\*</sup>, ya que incluyen términos que dependen de la densidad de energía cinética y cuyas correcciones de intercambio HF están parametrizadas a un conjunto de datos de referencia de alta calidad, es el grupo de los funcionales M06.<sup>17</sup> Estos funcionales han sido desarrollados por el grupo del Prof. Truhlar de la Universidad de Minnesota y tienen un uso muy extendido para cálculos DFT. Dentro de este grupo de funcionales, se hallan el M06 y el M06-2X.<sup>18</sup> Ambos funcionales están basados en la forma de los funcionales M05 y M06-L e incluyen términos basados en el funcional de intercambio VSXC.<sup>19,20</sup>

Las partes locales de los funcionales M06 y M06-2X dependen de tres variables: la densidad de espín,  $\rho_\sigma$ , el gradiente de densidad reducida de espín,  $x_\sigma$  y la densidad de energía cinética de espín,  $\tau_\sigma$ . En particular, la energía de

---

<sup>\*</sup> Los funcionales *meta-GGA* son los que usan la densidad electrónica  $\rho(r)$ , su gradiente de densidad  $\nabla\rho(r)$  y la densidad de energía cinética para calcular la energía de correlación-intercambio. Los funcionales *hybrid-meta GGA* se basan en éstos anteriores incluyendo además el intercambio HF.

intercambio del funcional M06 viene dada por:

$$E_x = \sum_{\sigma} \int dr \left[ F_{x_{\sigma}}^{\text{PBE}}(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}) f(w_{\sigma}) + \varepsilon_{x_{\sigma}}^{\text{LSDA}} h_X(x_{\sigma}, z_{\sigma}) \right] \quad (2.12)$$

donde  $F_{x_{\sigma}}^{\text{PBE}}(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma})$  es la densidad de energía de intercambio del modelo PBE,  $f(w_{\sigma})$  es el factor de ampliación de la densidad de energía cinética de espín,  $\varepsilon_{x_{\sigma}}^{\text{LSDA}}$  es la aproximación de densidad local de espín para el intercambio y  $h_X(x_{\sigma}, z_{\sigma})$  es un término que define la función de trabajo basado en el funcional VSXC.

La parte de correlación que define ambos funcionales es de la misma forma que la del M06-L y tiene un tratamiento diferente dependiendo de las coordenadas de espín, así, la energía de correlación total viene dada por:

$$E_c = E_c^{\alpha\beta} + E_c^{\alpha\alpha} + E_c^{\beta\beta} \quad (2.13)$$

donde  $E_c^{\alpha\beta}$  es la energía de correlación para espines opuestos, y  $E_c^{\alpha\alpha}$  y  $E_c^{\beta\beta}$  son las energías de correlación para espines paralelos positivos y negativos, respectivamente.

Los funcionales M06 y M06-2X son una combinación de términos de correlación e intercambio procedente de desarrollos en DFT más términos de intercambio procedentes de cálculos Hartree-Fock (HF). De este modo, la energía de correlación-intercambio total para los funcionales M06 y M06-2X viene dada por:

$$E_{xc}^{\text{hybr}} = \frac{X}{100} E_x^{\text{HF}} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_x^{\text{DFT}} + E_c^{\text{DFT}} \quad (2.14)$$

donde  $E_x^{\text{HF}}$  es la energía de intercambio Hartree-Fock no local,  $X$  es el porcentaje de intercambio Hartree-Fock en el funcional híbrido,  $E_x^{\text{DFT}}$  es la energía de intercambio y  $E_c^{\text{DFT}}$  es la energía de correlación.

En el proceso de optimización de los parámetros de dichos potenciales se llevó a cabo un ajuste a un conjunto de 403 datos energéticos pertenecientes a 29 bases de datos, entre las que se incluyen 10 bases de datos de termoquímica, 4 de cinética, 8 de interacciones no covalentes, 3 de metales de transición, 1 de energías de excitación de átomos metálicos y 3 de energías de excitación moleculares. La parametrización se ajusta de modo que se pueda reducir al

mínimo la función que expresa el sumatorio del error cuadrático medio de los datos a ajustar.

Para llevar a cabo el ajuste, en el caso del M06 se han incluido las 29 bases de datos, sin embargo, para el M06-2X se ha excluido la base de datos TMML30 que contiene información de energías de atomización de metales de transición y energías de enlace metal-ligando. Por otro lado, en el ajuste del funcional M06-2X se ha eliminado el parámetro  $d_i$  que es un coeficiente empírico empleado para definir  $h_X$  en la energía de intercambio. Debido a estas restricciones en el proceso de optimización, existen diferencias entre estos funcionales, es por ello que las aplicaciones en las que su uso está recomendado son también diferentes.

- **M06:** En este funcional  $X=27$ , es decir, el porcentaje de intercambio Hartree-Fock es de un 27%. De los dos, es el más versátil pero a veces puede dar resultados erróneos para propiedades específicas que requieren alto porcentaje de intercambio de HF, tales como termoquímica y cinética.
- **M06-2X:** Para este otro funcional  $X=54$ , es decir, tiene el doble de porcentaje de intercambio Hartree-Fock que el M06. Este funcional está más indicado para la termoquímica de grupos principales e interacciones no covalentes.

De manera general, se pueden describir las principales características de los funcionales de tipo M06, así como los de tipo M05 en los que éstos anteriores están basados.<sup>21</sup> Los fundamentos de los funcionales de tipo M05 se basan en las siguientes componentes:

1. Una parte de intercambio basado en el funcional PBE.
2. Un factor de mejora en la densidad de energía cinética en la parte de intercambio expandida como un polinomio.
3. Una proporción de intercambio Hartree-Fock.
4. Un funcional de correlación basado en la componente de correlación del funcional B97 (B97c), donde las correlaciones de espines opuestos

y espines paralelos son tratados con dos polinomios distintos, conteniendo cada uno un parámetro no lineal y un conjunto de parámetros lineales.

5. Un término que corrige el error de autointeracción para el caso de espines paralelos.
6. Ajuste de algunos de los parámetros del funcional a un amplio conjunto de datos experimentales de propiedades termoquímicas. Hay 12 parámetros de mejora, uno fijado a la unidad con el fin de recuperar el límite correcto de UEG (*uniform-electron-gas*, gas de electrones homogéneo), cinco parámetros para la correlación de espines opuestos (uno fijo a la unidad para satisfacer el límite UEG), y cinco para la correlación de espines paralelos (del mismo modo, uno fijo a la unidad). Junto con la proporción de intercambio Hartree-Fock, éstos hacen un total de 23 parámetros lineales, de los cuales 20 son ajustables a datos experimentales.

Los funcionales de tipo M06 se basan en los fundamentos anteriormente descritos, con las siguientes diferencias:

1. Una proporción de la correlación-intercambio del M05 se sustituye por el funcional VSXC, que a su vez contiene un número de parámetros ajustables.
2. La adición de términos procedentes del funcional VSXC conduce a un total de 38 parámetros, de los cuales 35 están ajustados de manera independiente.

Actualmente hay un gran interés por este tipo de funcionales híbridos debido al buen tratamiento al que se somete la energía de correlación-intercambio y a los resultados que éstos ofrecen. Sin embargo, algunos de estos funcionales basados en aproximaciones *meta*-GGA pueden conducir a resultados erróneos grandes y acarrear problemas en la convergencia en las iteraciones SCF, en la optimización de geometrías, así como en cálculos de frecuencias de vibración. Debido a la imposibilidad de resolver integrales de forma analítica, los funcionales *meta*-GGA hacen uso de integraciones numéricas, de modo que, utilizando esquemas de *cuadratura numérica* se puede aproximar el valor de dicha integral dividiendo el intervalo de integración en  $n$  puntos

definidos dentro de la función.

## 2.3. Cuadraturas numéricas

La aproximación numérica de una integral definida se conoce como *cuadratura numérica*. Una cuadratura numérica consiste en un sumatorio de  $n$  puntos de una función  $f(x)$  aproximada a un polinomio definido dentro de un rango dado y ponderada con pesos  $w_i$ . La integración numérica es una herramienta de gran utilidad para obtener valores aproximados de integrales definidas que no pueden calcularse analíticamente.

De este modo, podemos hacer uso de una cuadratura numérica para calcular la integral que define el volumen molecular expresada como:

$$I = \int F(r) dr \quad (2.15)$$

donde  $F(r)$  es la función a integrar que define la densidad electrónica molecular.

Debido a la presencia de picos en la densidad electrónica de cada uno de los núcleos de una molécula, la cuadratura numérica en coordenadas cartesianas no se recomienda para el cálculo de las integrales moleculares.<sup>22</sup> Es preferible adoptar el esquema de partición propuesto por Becke,<sup>23</sup> donde las integrales moleculares han sido reducidas a un sumatorio de integrales atómicas, cada una de las cuales es evaluada por cuadraturas en coordenadas esféricas. Es por ello que la ecuación (2.15) se debe expresar como:

$$I = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} F(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (2.16)$$

donde  $I$ , preferiblemente se emplea como producto de cuadraturas radiales y angulares:<sup>24</sup>

$$I \approx \sum_{i=1}^{N^r} w_i^r \sum_{j=1}^{N^\Omega} w_j^\Omega F(r_i, \theta_j, \varphi_j) \quad (2.17)$$

donde  $N^r$  es el número de nodos radiales y  $N^\Omega$  el número de nodos angulares, y  $w_i^r$  y  $w_j^\Omega$  son los pesos radial y angular, respectivamente.



El uso de mallas (o *grids*) estándares que los paquetes de química cuántica disponen por defecto, son insuficientes para lograr un cálculo con la precisión necesaria de las integrales moleculares en los funcionales *meta-GGA*.<sup>25-27</sup> En esta tesis, los cálculos cuánticos se llevan a cabo haciendo uso del paquete *GAUSSIAN 09*,<sup>28</sup> el cual, contiene por defecto el *grid* (75,302), es decir, un *grid* de puntos con 75 nodos en la parte radial y 302 en la parte angular. Este *grid* es totalmente inapropiado para cálculos cuánticos que emplean funcionales híbridos tales como el M06 o el M06-2X, ya que en muchas ocasiones, además de dar resultados con frecuencias imaginarias, no se llega a alcanzar la convergencia en los cálculos SCF ni en la optimización de geometrías. Por este motivo se requiere de otros *grids* capaces de llevar a cabo una correcta descripción de los términos de correlación-intercambio y con ello, evitar problemas de convergencia. Recientemente algunos autores han tratado de dar solución a los problemas derivados del uso de un *grid* inapropiado para los sistemas a estudiar.<sup>29-32</sup>

Es por ello que, tomando como base varias propuestas por parte de algunos autores, hemos adoptado ciertas ideas que nos han conducido a generar nuestro propio *grid* para poder llevar a cabo cálculos cuánticos de manera óptima. De este modo, la modificación del *grid* ha sido un proceso clave en el desarrollo de esta tesis, donde, a partir de esta corrección, ha existido un punto de inflexión importante en la obtención de resultados.

El planteamiento principal fue desarrollado por Cremer,<sup>29,30</sup> quien representando varias curvas de disociación del dímero de Ar variando el número de puntos del *grid*, llega a la conclusión de que para llevar a cabo una correcta descripción de las integrales moleculares cuando se emplean funcionales *meta-GGA*, es especialmente necesario aumentar el tamaño del *grid*.

Partiendo del planteamiento anterior, la siguiente idea fue la propuesta por Sherrill<sup>31</sup> donde, empleando varias funciones híbridos, genera las superficies de energía potencial (SEP) de Ne<sub>2</sub>, Ar<sub>2</sub>, Kr<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> comparando los resultados con datos tomados como referencia,<sup>33</sup> utilizando para ello *grids* con distintos tamaños de nodos radiales y angulares. Los resultados obtenidos indican una clara preferencia por el uso de *grids* de gran tamaño como lo es el (250,590), es decir, con 250 puntos en la parte radial y 590 en la parte angular.

Por otro lado, Scuseria<sup>32</sup> llega a la conclusión de que el uso de un *grid* de mayor tamaño en la parte angular como (99,770) ó (99,974) es necesario particularmente para los funcionales de tipo M06, ya que, haciendo uso de un criterio más selectivo se evita la aparición de frecuencias imaginarias y se logra la convergencia en la optimización de la geometría.

Así pues, nuestro planteamiento ha sido tomar como metodología propia una combinación de propuestas expuestas por Sherrill y Scuseria, de forma que se incorporaran ambas ideas. Esta nueva estrategia nos ha llevado a utilizar un *grid* con una parte radial como la que propone Sherrill y una parte angular como la planteada por Scuseria. De este modo, el *grid* que hemos definido es el (250,974), es decir, con 250 puntos en la parte radial y 974 puntos en la parte angular.

Hasta ahora, solo hemos tenido en cuenta que para llevar a cabo una correcta descripción cuántica con funcionales de tipo M06 se requiere una modificación en la cuadratura del *grid*. Sin embargo, dicha modificación puede conducir a un incremento sustancial en el tiempo de cálculo. Es evidente que cuanto mayor es el *grid* empleado, más selectivo y exigente es el criterio de cálculo y por tanto, mayor será el incremento en el tiempo de cálculo. La pregunta que nos queda ahora por resolver es saber si el tiempo de cálculo con el *grid* que nosotros proponemos se incrementa lo suficiente como para plantearse si es preferible renunciar a un criterio de convergencia demasiado estricto.

Por este motivo, hemos querido hacer un estudio comparativo de tiempos computacionales, tomando para ello el *grid* que el paquete *GAUSSIAN 09* contiene por defecto (*grid Fine*), los grids de los autores en los que nos hemos basado, y el *grid* desarrollado por nosotros. Hemos llevado a cabo cálculos de energía puntuales tomando como sistema un clúster de lantano trivalente con nueve moléculas de agua,  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , de forma que el cálculo con el *grid Fine* que *GAUSSIAN 09* utiliza por defecto sea el dato de referencia. Los tiempos de cálculo resultantes nos darán una idea de la proporción de tiempo CPU adicional que se incrementaría respecto al de referencia. Los resultados son los siguientes:

- En una primera observación, los resultados indican que el número de puntos de la parte radial tiene más influencia sobre el tiempo *CPU* que el número de puntos de la parte angular, así, podemos observar cómo el tiempo de cálculo con el *grid* de Sherril es mayor que el de Scuseria y a su vez mayor que el de referencia.
- Por otro lado, el *grid* que nosotros proponemos es el que tiene un mayor número de puntos tanto en la parte radial como en la angular y por tanto, es evidente que el tiempo de cálculo sea el mayor de todos, sin embargo, la proporción 3.05 respecto al *grid Fine* no es de ningún modo un dato dramático como para tener que renunciar a su uso. De hecho, los tiempos reales que estamos cuantificando tienen una componente relativa ya que, aunque el tiempo de cálculo con un *grid* pequeño sea bajo, si el sistema no tiene una buena descripción de la SEP, el número de ciclos SCF y pasos necesarios para alcanzar la convergencia, podrían llegar a ser infinitos debido a que ni siquiera se encuentre un mínimo global.

**Tabla 2.1** Comparación de tiempos de cálculo con el *grid* (75,302) que contiene por defecto el paquete GAUSSIAN 09 (*grid Fine*), el *grid* (250,590) de Sherril, el *grid* (99,974) de Scuseria y el *grid* (250,974) propuesto por nosotros.

| <i>i</i>           | <i>grid</i> ( $N^r, N^\Omega$ ) | $t_i/t_{Fine}$ |
|--------------------|---------------------------------|----------------|
| <b><i>Fine</i></b> | (75,302)                        | 1              |
| <b>Sherrill</b>    | (250,590)                       | 2.07           |
| <b>Scuseria</b>    | (99,974)                        | 1.74           |
| <b>nuestro</b>     | (250,974)                       | 3.05           |

Así pues, teniendo en cuenta todos los planteamientos anteriores, la elección del *grid* para llevar a cabo los cálculos cuánticos con los funcionales M06 y M06-2X, ha sido el desarrollado por nosotros, es decir, el (250,974).

## 2.4. Potenciales de interacción

La existencia de los diferentes estados de la materia, ya sea sólido o líquido, es una manifestación de las fuerzas que existen entre las partículas

que la constituyen. Cuando se considera un catión metálico en un sistema acuoso, dicho catión experimenta una serie de interacciones que pueden definirse mediante descripciones teóricas. El conjunto de fuerzas atractivas y repulsivas que existe en estos sistemas se conoce como fuerzas intermoleculares. Para poder establecer un esquema de interacciones dentro de un sistema acuoso, es necesario partir de un modelo microscópico que dé una idea del entorno más próximo al catión. Así, definiendo las funciones matemáticas que describen estas interacciones, podemos construir un potencial de interacción con el fin de poder reproducir determinados resultados experimentales o teóricos.

La hipótesis de partida es que los modelos teóricos de disoluciones que contienen cationes metálicos, pueden proporcionar una descripción apropiada de los sistemas reales. Dicha descripción puede darse bien por la obtención de propiedades macroscópicas comparables a las determinadas experimentalmente o bien por la obtención de información microscópica de la que puedan obtenerse esquemas y modelos que permitan comprender cualitativamente el comportamiento de los sistemas.

Las interacciones intermoleculares de un sistema, se determinan a partir de la función de energía potencial intermolecular,  $V(r)$ . Cuando dicha energía se obtiene mediante cálculos de Mecánica Cuántica, los potenciales que se ajustan para reproducir esa hipersuperficie de energía potencial reciben el nombre de potenciales de interacción *ab initio*. Así pues, tomando como modelo la energía de interacción cuántica, podemos parametrizar las funciones que describen los potenciales de interacción a través de ajustes iterativos. Esta estrategia elimina convenientemente las limitaciones que conlleva el uso de ajustes empíricos donde usualmente no se encuentra una única curva de energía potencial que reproduzca los datos experimentales o donde generalmente se tiene que acudir a la estrategia ensayo-error puesto que no existe una vía sencilla para reproducir la función potencial desde la experiencia. Además, en el caso de que los potenciales se mostrasen no adecuados, su carácter empírico restringe fuertemente las posibilidades de mejora. Las dificultades asociadas a los métodos empíricos ponen de manifiesto la inviabilidad de conseguir un ajuste satisfactorio.<sup>34</sup>

En principio, los cálculos cuánticos nos permiten obtener información

energética y estructural a lo largo de toda la hipersuperficie de energía potencial. Algunas de las ventajas que presentan los potenciales de interacción *ab initio* sobre los potenciales empíricos son que no precisan de datos experimentales para su construcción y que además pueden emplearse bajo un amplio rango de condiciones. Por todo ello, el desarrollo de potenciales de interacción *ab initio* permite una mejora progresiva desde el nivel de cálculo mecano-cuántico empleado, hasta el número y geometría de las estructuras consideradas o la talla del sistema.<sup>35</sup>

La energía de interacción de un sistema compuesto por dos moléculas cualesquiera A y B, está definida como la diferencia entre la energía total del agregado y la de las moléculas aisladas:

$$V(A, B) = E_{AB} - E_A - E_B \quad (2.18)$$

Para poder obtener la energía de interacción en el seno de un líquido, es bastante habitual suponer que dicha energía se puede expresar como la suma de las interacciones por pares.<sup>34</sup> De esta forma, en un colectivo de  $N$  partículas, la energía de interacción puede expresarse como:

$$\Delta E = \sum_{ij} V(i, j) \quad (2.19)$$

donde  $V(i, j)$  es la energía de interacción entre las partículas  $i$  y  $j$ .

Sin embargo, no hay ningún motivo sustancial para suponer que las propiedades del medio condensado dependan exclusivamente de las interacciones por pares. De hecho, si suponemos ésto, estaríamos sobreestimando la energía de interacción como consecuencia del comportamiento no aditivo de la polarización eléctrica clásica,<sup>36,37</sup> por lo que debemos tener en cuenta que las interacciones intermoleculares no son puramente aditivas.<sup>35</sup> Así, la expresión correcta de la energía de interacción incluye términos a tres y más cuerpos:

$$\Delta E = \sum_{ij} V(i, j) + \sum_{ijk} V(i, j, k) + \dots + \sum_{ijk\dots N} V(i, j, k, \dots, N) \quad (2.20)$$

donde  $V(i, j)$  es la energía de interacción por pares, y  $V(i, j, k)$  y  $V(i, j, k, \dots, N)$  son correcciones a tres y más cuerpos.

Debido al incremento del coste computacional que supone la incorporación de contribuciones a tres y más cuerpos en la construcción del potencial, habitualmente, en la ecuación anterior se aplica un truncado a términos que contribuyen de manera mayoritaria, es decir, se reduce en muchas ocasiones a un sumatorio de interacciones por pares. Sin embargo, existen argumentos bien fundados para afirmar que el desarrollo de potenciales en medio acuoso formado por moléculas polares, requiere de contribuciones a muchos cuerpos (términos de *many-body*), ya que, estos términos son muy significativos.<sup>38</sup> Así pues, una forma de incluir estos términos pero preservando el coste computacional, es a través de un *potencial efectivo de pares* que considere las interacciones a más de dos cuerpos de manera promediada:

$$\Delta E \approx \sum_{ij} V^{ef}(i, j) \quad (2.21)$$

### 2.4.1. Metodología para la construcción de un potencial de interacción

Para poder construir un potencial de interacción entre un catión metálico  $M^{m+}$  y el agua, debemos seguir una metodología bien estructurada de forma que seamos capaces de reproducir de la manera más veraz posible las interacciones que se producen entre las partículas de nuestro sistema. Los pasos a seguir en este procedimiento son los siguientes:<sup>39</sup>

1. Como punto de partida, es necesario generar una hipersuperficie de energía potencial correspondiente al sistema mediante cálculos *ab initio*. Para ello, debemos considerar dos puntos importantes:
  - Establecer un modelo microscópico que permita reproducir la estructura del catión en agua. Para ello se toman distintas especies  $[M(H_2O)_n]^{m+}$  en disolución variando el número de aguas de solvatación, de forma que  $n$  pueda tomar valores entre 2 y 10.
  - Evaluación energética y estructural, y selección de las geometrías a incluir en la hipersuperficie.
2. Ajuste de las energías de interacción *ab initio* calculadas anteriormente, a una forma funcional del potencial previamente desarrollada en el grupo.<sup>39</sup>

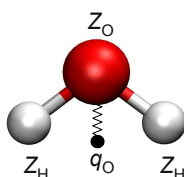
#### 3. Comprobación de la validez del ajuste del potencial a través de minimizaciones con el potencial de interacción desarrollado.

Para describir tanto la interacción agua-agua como la interacción catión-agua, se ha elegido el modelo MCDHO (*Mobile Charge Densities in Harmonic Oscillators*), desarrollado por el grupo de Cuernavaca.<sup>40</sup> Por otro lado, para llevar a cabo una descripción adecuada de iones alta o moderadamente cargados en un medio acuoso, se ha tomado como concepto clave una idea desarrollada en nuestro grupo, el modelo deIÓN Hidratado.<sup>41-43</sup>

##### 2.4.1.1. Modelo MCDHO para las moléculas de agua

Como se ha mencionado anteriormente, para describir las interacciones agua-agua e IÓN Hidratado-agua que tienen lugar en un medio acuoso en presencia de un catión metálico, se ha utilizado el modelo MCDHO, el cual, incluye flexibilidad intramolecular y polarizabilidad. Dicho modelo, fue desarrollado inicialmente para describir las interacciones del agua, aunque también se ha adaptado para el estudio de iones.<sup>44-48</sup>

El desarrollo de este modelo está basado en la prospección de hipersuperficies de energía potencial mediante cálculos cuánticos tomando para ello diferentes agregados de agua como monómeros, dímeros, trímeros y tetrameros. En este modelo, la molécula de agua está representada por tres cargas positivas (una  $Z_O$  y dos  $Z_H$ , una para cada hidrógeno), localizadas en las posiciones nucleares en la geometría experimental de agua, y una carga móvil negativa ( $q_O$ ), asociada al átomo de oxígeno a través de un oscilador armónico, responsable de modelar la polarizabilidad de la molécula de agua en un entorno dado.



**Figura 2.1** Representación esquemática del modelo MCDHO para una molécula de agua aislada.

Con objeto de evitar lo que se conoce como *catástrofe de la polarización* donde para ciertas condiciones críticas la polarización se hace muy grande,<sup>49,50</sup> es necesario apantallar la interacción coulombiana mediante un decaimiento exponencial, considerando la carga móvil como una densidad de carga esférica,  $\rho_O$ , descrita como:

$$\rho_O(r) = \frac{q_O}{\pi\lambda^3} e^{-2r/\lambda}, \quad \text{con} \quad q_O = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \quad (2.22)$$

de modo que, con esta definición, aparecen dos parámetros más, la constante del oscilador armónico  $k$  y la constante de apantallamiento  $\lambda$ , para el ajuste de la polarizabilidad de una molécula individual. La posición de la carga móvil, correspondiente al cero de la ecuación de fuerza, se encuentra mediante un proceso iterativo autoconsistente definido a través de un campo electrostático  $E$  y potencial  $\phi$ , dado por:

$$E(r) = \frac{q_O}{r^2} \left\{ 1 - \left[ 2\frac{r}{\lambda} \left( \frac{r}{\lambda} + 1 \right) + 1 \right] e^{-2r/\lambda} \right\} \hat{r} \quad (2.23)$$

$$\phi(r) = \frac{q_O}{r} \left\{ 1 - \left( \frac{r}{\lambda} + 1 \right) e^{-2r/\lambda} \right\} \quad (2.24)$$

siendo  $\hat{r}$  un vector unitario.

A pesar de los buenos resultados que ofrece el uso de un modelo de agua rígida, los datos experimentales muestran una deformación significativa de su estructura en fase condensada.<sup>51</sup> Debido a este hecho, el efecto de la flexibilidad intramolecular ha sido tenido en cuenta mediante la inclusión de la interacción electrostática entre las cargas de los núcleos, además de un potencial de Morse para los enlaces O-H y un polinomio de cuarto grado para el ángulo  $\widehat{HOH}$ . Así, el modelo presenta una energía distinta de cero para la molécula aislada, dada por:

$$\begin{aligned} U = & \frac{1}{2} k r_O^2 + \frac{Z_H^2}{R_{1,2}} + \sum_{\beta=1}^2 \left\{ \frac{q_O Z_H}{r_\beta} \left[ 1 - \left( \frac{r_\beta}{\lambda} + 1 \right) e^{-2r_\beta/\lambda} \right] \right. \\ & \left. + \frac{Z_O Z_H}{R_\beta} + D \left( e^{-2\gamma(R_\beta - r_e)} - 2e^{-\gamma(R_\beta - r_e)} \right) \right\} \\ & + a_1 (\theta - \theta_e) + a_2 (\theta - \theta_e)^2 + a_3 (\theta - \theta_e)^3 + a_4 (\theta - \theta_e)^4 \end{aligned} \quad (2.25)$$



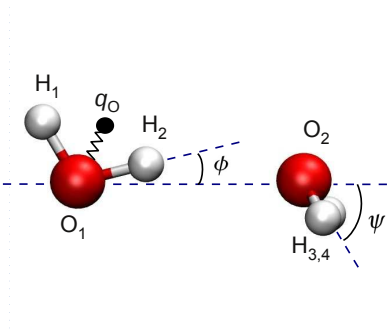
donde  $r_O$  es la distancia de la carga móvil del oxígeno  $q_O$  al núcleo de oxígeno  $Z_O$ ,  $R_{1,2}$  es la distancia entre los núcleos de hidrógeno  $Z_H$ ,  $r_\beta$  es la distancia de  $q_O$  al núcleo de hidrógeno  $\beta$ ,  $R_\beta$  es la distancia del núcleo de oxígeno al núcleo de hidrógeno  $\beta$ ,  $\theta$  es el ángulo  $\widehat{HOH}$  y  $D$ ,  $\gamma$ ,  $r_e$ ,  $\theta_e$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$  son parámetros ajustados a 352 puntos generados a través de una superficie de energía potencial *ab initio* para la molécula de agua. Los valores de estos parámetros se recogen en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Parámetros del modelo MCDHO (en u.a.) para reproducir las interacciones intramoleculares de una molécula de agua aislada.

|           |            |            |             |
|-----------|------------|------------|-------------|
| $Z_O$     | 2.6600000  | $\gamma$   | 1.1677636   |
| $Z_H$     | 0.6200000  | $\theta_e$ | 1.8750000 * |
| $q_O$     | -3.9000000 | $a_1$      | 0.0270180   |
| $k$       | 1.4800000  | $a_2$      | 0.0459260   |
| $\lambda$ | 1.9000000  | $a_3$      | -0.0181990  |
| $D$       | 0.5468800  | $a_4$      | -0.0094200  |
| $r_e$     | 1.2044644  |            |             |

\*  $\theta_e$  en radianes, equivale a  $107.43^\circ$ .

Una vez definido el modelo MCDHO para una sola molécula de agua, el siguiente paso sería reproducir la interacción por pares, es decir, la interacción entre dos moléculas de agua diferentes.



**Figura 2.2** Representación esquemática del modelo MCDHO para el dímero de agua.

Para poder definir las interacciones intermoleculares que tienen lugar entre estas dos moléculas de agua, es necesario introducir nuevos términos en el modelo. En primer lugar, para describir la interacción de la densidad de carga móvil de una molécula de agua con los tres núcleos de otra, se requiere una constante de apantallamiento  $\lambda'$  diferente a la usada para la interacción intramolecular. Por otro lado, respecto a la interacción intermolecular entre cargas móviles de diferentes moléculas, en lugar de utilizar la expresión de las densidades de carga, la cual no puede ser integrada analíticamente, se describe con el modelo de capas empleado en física del estado sólido,<sup>52</sup> de modo que se comportan como puntos con un Lennard-Jones 12-6-1 más un potencial electrostático. Esto se puede hacer debido a que las cargas negativas no se aproximan demasiado y el efecto de apantallamiento se compensa por los términos Lennard-Jones.

Por último, para poder definir los ángulos  $\phi$  y  $\psi$  de la Figura 2.2, se requieren términos genéricos 12-6 de las interacciones intermoleculares O-H y H-H, de modo que la energía total de  $N$  moléculas se puede calcular como:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{total}} = & \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^{n-1} \left[ \left( \frac{A}{r_{nm}} \right)^{12} - \left( \frac{B}{r_{nm}} \right)^6 + \frac{q_O^2}{r_{nm}} \right. \\
 & + \sum_{\beta \in m} \frac{q_O Z_\beta}{r_{nm}} \left[ 1 - \left( \frac{r_{n\beta}}{\lambda'} + 1 \right) e^{-2r_{n\beta}/\lambda'} \right] \\
 & + \sum_{\alpha \in n} \sum_{\beta \in m} \left[ \left( \frac{A_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{B_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right)^6 + \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right] \Bigg] \\
 & + \sum_{n=1}^N U_n
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

donde  $r_{nm}$  es la distancia entre las cargas móviles de las moléculas  $n$  y  $m$ ,  $r_{n\beta}$  es la distancia entre la carga móvil de la molécula  $n$  y el núcleo  $\beta$  de la molécula  $m$  y  $R_{\alpha\beta}$  es la distancia entre el núcleo  $\alpha$  de la molécula  $n$  y el núcleo  $\beta$  de la molécula  $m$ . Los tres primeros términos de la ecuación (2.26) corresponden a la interacción intermolecular, y el último a la energía intramolecular calculada con la ecuación (2.25) para cada una de las  $N$  moléculas en la configuración determinada por las posiciones de los núcleos, donde las cargas móviles se toman de las posiciones de equilibrio en el campo de dicha configuración. Por tanto, la correspondiente energía de interacción se obtiene de

### 2.4.1. Metodología para la construcción de un potencial de interacción

restar  $N$  veces la energía de referencia del monómero de agua en equilibrio,  $U_e$ :

$$\Delta U = U_{\text{total}} - NU_e \quad (2.27)$$

Esta expresión tiene en cuenta el coste energético tanto de deformación geométrica como de polarización de la densidad de carga móvil.<sup>53</sup> Los valores de los parámetros se recogen en la Tabla 2.3.

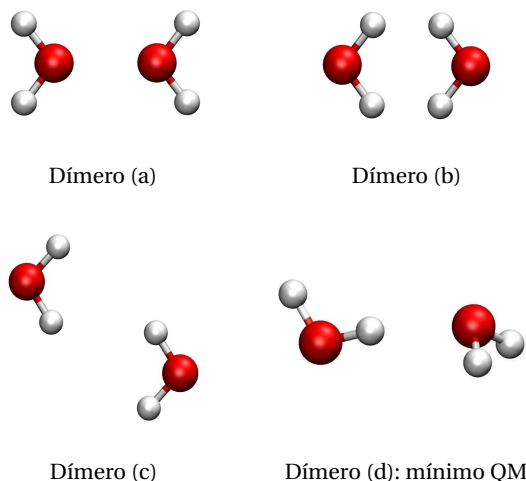
**Tabla 2.3** *Parámetros del modelo MCDHO (en u.a.) para reproducir las interacciones intermoleculares de un dímero de agua.*

|                 |            |                 |            |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| $\lambda'$      | 1.11010000 | $B_{\text{OH}}$ | 1.19417049 |
| $A$             | 3.20424295 | $A_{\text{HH}}$ | 2.44212405 |
| $B$             | 2.02767094 | $B_{\text{HH}}$ | 0.00000000 |
| $A_{\text{OH}}$ | 0.00000000 |                 |            |

Sin embargo, al reproducir las interacciones intermoleculares entre las dos moléculas del dímero de agua, el potencial MCDHO muestra un comportamiento anómalo dependiendo de la orientación de las aguas entre sí y de la distancia a la que éstas se encuentren. Para estudiar este efecto, se han tenido en cuenta varias conformaciones del dímero y se ha llevado a cabo un estudio geométrico y energético para cada uno de ellos. Los distintos conformeros que se han tenido en cuenta pueden verse en la Figura 2.3.

Para estudiar el comportamiento del potencial MCDHO, se han realizado diversos muestreos de distancias trasladando las moléculas de agua cada 0.1 Å desde posiciones muy repulsivas a estructuras con distancias mayores para cada uno de los conformeros del dímero. Se han llevado a cabo cálculos de energía puntual de cada uno de los puntos del muestreo con el potencial MCDHO, tomando la energía cuántica como dato de referencia. El nivel cuántico que se ha elegido para ello ha sido el funcional M06-2X y la base def2-TZVPPD.

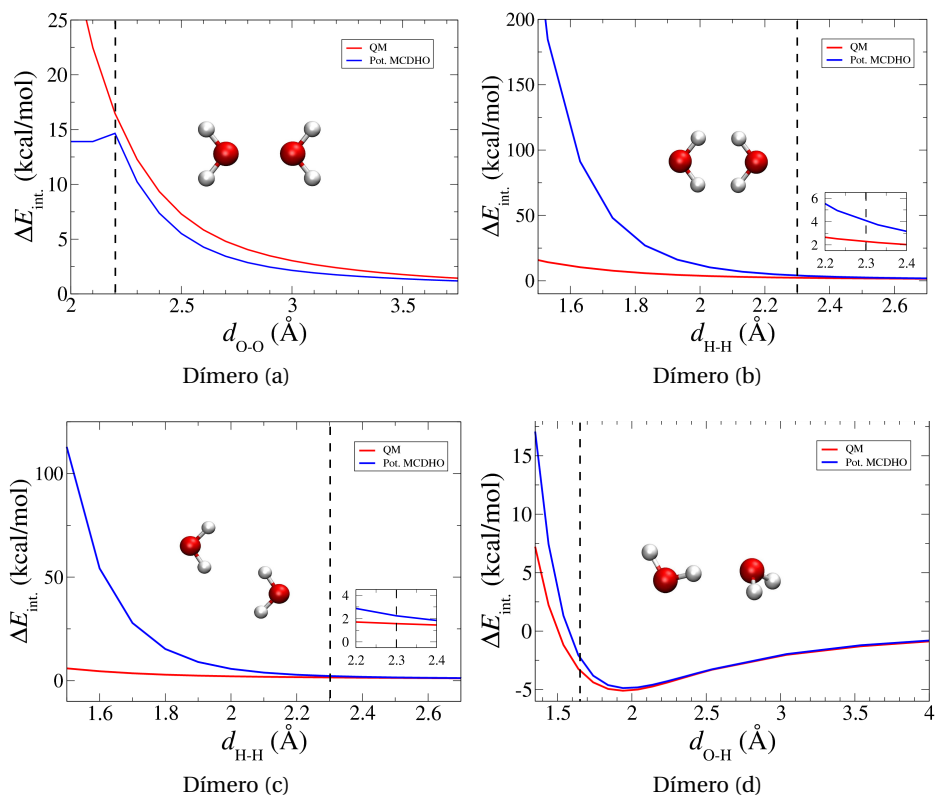
El efecto de la proximidad de las aguas dentro de un dímero, es mucho más influyente que la orientación relativa que existe entre ellas. Por ello, un punto clave es averiguar a qué distancia O-O, O-H y H-H el potencial MCDHO deja de tener un buen comportamiento. Así, para obtener información



**Figura 2.3** Representación de distintas conformaciones para el dímero de agua.

sobre la distancia O-O, se ha muestreado el dímero (a) de la Figura 2.3, para la distancia H-H se han tenido en cuenta los dímeros (b) y (c) de la misma figura, y para la O-H hemos tomado el dímero (d), correspondiente al mínimo cuántico. Los datos de energías de interacción obtenidos para cada uno de los conformeros del dímero a nivel cuántico y con el potencial MCDHO se han representado en la Figura 2.4.

La metodología que se ha seguido para seleccionar la distancia a la que el potencial MCDHO empieza a tener un comportamiento anómalo, ha sido la de prescindir de estructuras que proporcionen incrementos de energía respecto a los datos cuánticos tales, que puedan estropear la calidad de los ajustes de los potenciales desarrollados. El criterio que se ha considerado para aceptar una estructura como válida, ha sido fijar como máximo un incremento de energía de 2 kcal/mol, es decir, si una estructura difiere en energía respecto de la cuántica en más de dicha cantidad, esa estructura se considera anómala al no reproducir correctamente las interacciones intermoleculares. Así, siguiendo la curva de energía frente a distancia, la estructura que no cumpla la condición energética, nos dará la distancia a la que debemos fijar el punto de selección.



**Figura 2.4** Representación de la energía de interacción cuántica (en rojo) y con el potencial MCDHO (en azul) para los distintos conformeros del dímero de agua.

Como se puede observar en la Figura 2.4, las distancias de corte que han sido fijadas para realizar la selección de estructuras son 2.2 Å, 1.64 Å y 2.3 Å para las distancias O-O, O-H y H-H, respectivamente.

Además, para cada uno de los cationes del grupo de los alcalinos, también se ha llevado a cabo una selección de estructuras según la distancia  $M^+ - H$  dado que en situaciones muy repulsivas entre el  $M^+$  y los hidrógenos del agua, el potencial MCDHO es incapaz de reproducir correctamente las interacciones intermoleculares. Dicha selección de distancia sigue el mismo criterio anterior y es diferente para cada uno de los cationes. Así, las distancias  $M^+ - H$  de corte que han sido fijadas para realizar la selección de estructuras son 1.2 Å, 1.5 Å, 1.8 Å, 1.9 Å y 2.0 Å para  $M^+$ :  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$ , respectivamente.

La selección de estructuras de los dímeros dependiendo de la distancia O-O, O-H, H-H y  $M^+-H$  que posean, se ha realizado mediante el empleo de un programa desarrollado en lenguaje FORTRAN 90, tal y como se muestra en el Apéndice A. Esta selección de estructuras se ha llevado a cabo únicamente para los alcalinos, puesto que han sido los sistemas donde el MCDHO ha mostrado anomalías.

De esta forma, nos aseguramos no introducir puntos que no sean capaces de reproducir de manera correcta algunas interacciones intermoleculares y así evitar problemas en el ajuste de los potenciales.

#### **2.4.1.2. Modelo deIÓN Hidratado**

Se ha desarrollado en nuestro grupo una metodología de obtención de potenciales de interacción efectivos de pares para iones metálicos en disolución acuosa, cuya idea fundamental consiste en considerar como sistema interaccionante con el disolvente, el conjunto formado por el cation metálico más su primera capa de solvatación. El concepto deIÓN Hidratado<sup>41-43</sup> resulta muy adecuado para la descripción de iones alta o moderadamente cargados en un medio acuoso.

Al considerar el cation metálico junto con su primera esfera de hidratación como la entidad que interacciona en el seno de la disolución, se evitan problemas de transferencia de carga y de cambios de estado electrónico del sistema cuántico catión-agua cuando se varía significativamente la distancia al realizar la prospección de la superficie de energía potencial. Por otro lado, al haber moléculas de agua formando parte del soluto se introduce, de forma implícita, la parte más importante de los términos a más de dos cuerpos en la interacción catión-agua.

La idea fundamental, basada en el modelo deIÓN Hidratado previamente desarrollado por nuestro grupo,<sup>43,54,55</sup> consiste en considerar distintos tipos de iones hidratados,  $[M(H_2O)_n]^{m+}$  con  $n = 2 - 10$ , con objeto de obtener una serie de superficies de energía potencial  $M^{m+}-H_2O$  que serán consideradas en el ajuste para permitir que las moléculas de agua de la primera capa se puedan intercambiar con las del bulk, junto con el empleo de un modelo



**Figura 2.5** Representación esquemática del modelo MCDHO para un catión metálico.

de agua flexible y polarizable, como el MCDHO. Estas mejoras incorporadas al modelo flexible del ión hidratado,<sup>54,55</sup> dan lugar a un modelo de Ion Hidratado Intercambiable (cuyo acrónimo en inglés es *exchangeable-HIW model*).<sup>56,57</sup>

El cation  $M^{m+}$  monoatómico, se describe como una carga positiva,  $Z_M$  y una densidad de carga negativa,  $\rho_M$ , con una carga total  $q_M$  (Figura 2.5). La energía intratómica se define como:

$$U_{\text{intra}} = \frac{1}{2} k_M \cdot r^2 \quad (2.28)$$

donde  $r$  es la distancia entre el núcleo y la densidad de carga móvil. En ausencia de un campo eléctrico externo, la posición de equilibrio de la densidad de carga móvil se coloca sobre el núcleo del catión, de tal modo que  $U_{\text{intra}} = 0$ .

En lo que respecta a las interacciones intermoleculares que tienen lugar cuando se considera un catión metálico en disolución acuosa, vienen descritas por los siguientes términos intermoleculares:

- Interacción clásica entre las cargas móviles,  $q_O$  y  $q_M$  dada por un potencial descrito por dos exponenciales:

$$U_{\text{inter}}(q_O, q_M) = A_{MO} \cdot e^{(-\alpha_{MO} \cdot r)} + B_{MO} \cdot e^{(-\beta_{MO} \cdot r)} + \frac{q_O q_M}{r_{MO}} \quad (2.29)$$

donde  $r$  es la distancia entre las cargas móviles y  $A_{MO}, \alpha_{MO}, B_{MO}$  y  $\beta_{MO}$  son parámetros ajustables.

- Interacción clásica entre el núcleo del catión metálico,  $Z_M$ , y cada uno de los núcleos de la molécula de agua,  $Z_i (i \equiv O, H)$ , descrita también

por dos exponenciales:

$$U_{\text{inter}}(Z_i, Z_M) = C_{Mi} \cdot e^{(-\gamma_{Mi} \cdot R_{Mi})} + D_{Mi} \cdot e^{(-\delta_{Mi} \cdot R_{Mi})} + \frac{Z_i Z_M}{R_{Mi}} \quad (2.30)$$

donde  $R_{Mi}$  es la distancia entre el núcleo de  $M^{m+}$  y cada  $i$ -ésimo núcleo de la molécula de agua y  $C_{Mi}, \gamma_{Mi}, D_{Mi}$  y  $\delta_{Mi}$  son parámetros ajustables.

- Interacción electrostática entre  $q_O$  y  $Z_M$ :

$$U_{\text{inter}}(q_O, Z_M) = \frac{q_O Z_M}{r'} \left[ 1 - \left( \frac{r'}{\lambda'} + 1 \right) e^{-2r'/\lambda'} \right] \quad (2.31)$$

donde  $r'$  es la distancia entre el centro de la densidad de carga móvil de oxígeno y el núcleo de  $M^{m+}$ , y  $\lambda'$  es la constante de apantallamiento intermolecular asociada a los pares de aguas, descrita en el apartado 2.4.1.1.

- Interacción electrostática entre  $q_M$  y cada una de las cargas nucleares de la molécula de agua,  $Z_i (i \equiv O, H)$ :

$$U_{\text{inter}}(Z_i, q_M) = \frac{Z_i q_M}{r_i} \left[ 1 - \left( \frac{r_i}{\lambda'_M} + 1 \right) e^{-2r_i/\lambda'_M} \right] \quad (2.32)$$

donde  $r_i$  es la distancia entre el centro de  $\rho_M$  y  $Z_i$ , y  $\lambda'_M$  es la constante de apantallamiento intermolecular asociada al catión, la cual también es un parámetro ajustable.

Así, la energía de interacción de un agregado con  $N$  moléculas de agua, viene dado por:

$$\begin{aligned} U = & \sum_{S=1}^N \left( \sum_{i \in S} \sum_{j \in T} \left[ U_{\text{inter}}(q_i, q_j) + U_{\text{inter}}(Z_i, Z_j) \right. \right. \\ & \left. \left. + U_{\text{inter}}(q_i, Z_j) + U_{\text{inter}}(Z_i, q_j) \right] \right. \\ & \left. + \sum_{i \in S} \frac{1}{2} k_i \cdot r_{ii}^2 \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

donde  $S$  corre sobre las moléculas de agua y  $T$  sobre el  $M^{m+}$ .



### 2.4.1.3. Prospección de las superficies de energía potencial $M^{m+}$ -H<sub>2</sub>O

La prospección cuántica de las superficies de energía Ion Hidratado-agua se llevó a cabo a nivel M06 para los lantánidos y M06-2X para los alcalinos<sup>18</sup> haciendo uso del paquete GAUSSIAN 09.<sup>28</sup> El motivo de emplear distintos funcionales para cada uno de estos sistemas, no es otro que, debido a las diferencias que existen en el proceso de ajuste de ambos funcionales (ver sección 2.2.1.1), los datos que se obtienen con cada uno de ellos son los que aportan mejores resultados comparado con los que resultan del uso de otros funcionales. Para las moléculas de agua, se eligió la base def2-TZVPP<sup>58</sup> para los clúster de lantánidos y def2-TZVPPD<sup>59</sup> para alcalinos. Estas bases son funciones triple zeta con valencias polarizadas y la def2-TZVPPD incluye, además, funciones difusas. Por otro lado, para algunos cationes metálicos se emplearon Potenciales Efectivos de Core (ECP, *Effective Core Potentials*, también llamados pseudopotenciales) con el fin de reducir el coste computacional que conllevan determinados cálculos *ab initio* cuando se consideran núcleos de gran tamaño.

Para la serie de los lantánidos, se emplearon pseudopotenciales del grupo de Stuttgart<sup>60</sup> junto con sus correspondientes bases asociadas para cada uno de los cationes:<sup>61–63</sup>

- **La<sup>3+</sup>**, pseudopotencial ECP46MBW, base ECP46MBW-I.
- **Sm<sup>3+</sup>**, pseudopotencial ECP51MBW, base ECP51MBW-I.
- **Tb<sup>3+</sup>**, pseudopotencial ECP54MBW, base ECP54MBW-I.
- **Dy<sup>3+</sup>**, pseudopotencial ECP55MBW, base ECP55MBW-I.
- **Lu<sup>3+</sup>**, pseudopotencial ECP60MBW, base ECP60MBW-I.

Para el grupo de los alcalinos,<sup>64</sup> se emplearon los siguientes pseudopotenciales y bases:<sup>65</sup>

- **Rb<sup>+</sup>**, pseudopotencial ECP28MBW, base def2-TZVPPD.
- **Cs<sup>+</sup>**, pseudopotencial ECP46MBW, base def2-TZVPPD.

El motivo de emplear pseudopotenciales únicamente para algunos cationes alcalinos y no para todos, está basado en el hecho de considerar que el

número de funciones de base necesario para reproducir la estructura nodal de cada uno de los orbitales atómicos en la región próxima al núcleo, se incrementa de manera sustancial al pasar del átomo de K al átomo de Rb. Es por ello que hemos empleado pseudopotenciales para los átomos de Rb y Cs y no para los alcalinos más pequeños situados más arriba en la tabla periódica.

## 2.5. Simulaciones de Dinámica Molecular

La Mecánica Estadística es la rama de la Física que estudia sistemas macroscópicos, desde el punto de vista microscópico o molecular. El objetivo de la mecánica estadística es la comprensión y predicción de fenómenos y propiedades macroscópicas desde las propiedades microscópicas de moléculas o átomos que constituyen el sistema.

Los métodos de simulación por ordenador han sido utilizados para resolver gran cantidad de problemas físicos en distintas áreas de la ciencia,<sup>66</sup> a través de los cuales, podemos estudiar las propiedades de sistemas de muchas partículas en equilibrio. Las técnicas de simulación de Dinámica Molecular constituyen una poderosa herramienta para el estudio de sistemas complejos de la materia. Ésta ha sido la técnica de simulación computacional con la que se ha trabajado en esta tesis en el estudio de disoluciones acuosas de cationes metálicos.

La evolución temporal de las partículas que componen el sistema, se calcula mediante la integración numérica de las ecuaciones clásicas de movimiento. El seguimiento temporal de dicho sistema nos permite obtener de manera promediada, propiedades que sean de nuestro interés. Así, una propiedad  $A$  del sistema macroscópico que depende de las posiciones  $\vec{r}$  y momentos  $\vec{p}$ , de las  $N$  partículas que constituyen el sistema, puede obtenerse mediante la siguiente expresión:

$$\langle A(\vec{r}, \vec{p}) \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(\vec{r}(t), \vec{p}(t)) dt \quad (2.34)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de duración de la simulación.

En el equilibrio, el valor promedio de  $A$  que calculamos no depende del instante inicial,  $t = 0$ . Para calcular valores promedios es necesario simular el comportamiento dinámico del sistema, es decir, obtener valores de  $A$  a distintos tiempos.

### 2.5.1. Ecuaciones de movimiento

En Dinámica Molecular, el movimiento de las partículas está gobernado por las leyes de la mecánica clásica, es decir, por las leyes de movimiento de Newton. El fundamento de una simulación de Dinámica Molecular es resolver dichas ecuaciones para cada una de las partículas del sistema, cuyo movimiento depende de las fuerzas de interacción entre las mismas.

De manera general, el sistema se describe mediante el hamiltoniano clásico, el cual, es función de las coordenadas  $\vec{r}$  y de los momentos  $\vec{p}$  y viene dado por la siguiente expresión:

$$H = H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}) \quad (2.35)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética  $T(\vec{r})$ , el segundo término  $U(\vec{r})$ , es energía potencial para una determinada configuración (o energía configuracional) y  $m_i$  la masa de cada partícula  $i$ .

Para un sistema aislado compuesto de  $N$  partículas, los movimientos traslacionales están descritos por las ecuaciones de movimiento de Newton-Euler:

$$\vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.36)$$

donde  $\vec{r}_i$  es el vector de posición de la partícula  $i$  y  $\vec{F}_i$  es la fuerza total que actúa sobre la partícula  $i$ , que proviene de la derivada de la función de energía configuracional  $U(\vec{r})$ , y está definida por un sumatorio de fuerzas que actúan sobre la misma:

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} \quad \text{donde} \quad \vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji} = -\frac{\partial U(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \quad (2.37)$$

Puesto que la fuerza que actúa sobre cada partícula  $i$  depende de la posición de ésta y del resto en el espacio configuracional,  $\vec{F}_i$  variará cuando la

partícula  $i$  cambie su posición o cuando las demás presentes en ese mismo sistema lo hagan.

Las ecuaciones de movimiento son una formulación matemática de ecuaciones diferenciales de primer orden que definen la evolución temporal de un sistema físico en un determinado espacio. Los algoritmos empleados para resolver este tipo de ecuaciones y obtener las posiciones, velocidades y aceleraciones de las partículas que componen el sistema, están basados en el desarrollo en serie de Taylor de dichas magnitudes. Uno de los algoritmos más utilizados es el de Verlet,<sup>67</sup> el cual, estima la nueva posición de la partícula a un tiempo  $t + \Delta t$  a partir de la posición en el instante  $t$  y de la posición previa  $\vec{r}(t - \Delta t)$ .

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)}{2}\Delta t^2 + \frac{1}{3}\ddot{\vec{a}}(t)\Delta t^3 + \dots \quad (2.38)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)}{2}\Delta t^2 - \frac{1}{3}\ddot{\vec{a}}(t)\Delta t^3 + \dots \quad (2.39)$$

y sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) &= 2\vec{r}(t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + \dots \Rightarrow \\ \vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) &\approx 2\vec{r}(t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 \end{aligned} \quad (2.40)$$

Una característica del algoritmo de Verlet es que no se necesitan las velocidades para calcular las nuevas posiciones. No obstante, la velocidad puede obtenerse restando las ecuaciones (2.38) y (2.39):

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.41)$$

Sin embargo, existen otros algoritmos que incorporan algunas mejoras, como por ejemplo el de velocity-Verlet. Algunas de las características deseables para un algoritmo de integración son la sencillez, precisión, rapidez o el bajo coste computacional que suponga el cálculo de dichas integrales. Este algoritmo es una variante del algoritmo original de Verlet y presenta algunas ventajas como que almacena posiciones, velocidades y aceleraciones en un mismo tiempo  $t$  y minimiza errores de redondeo. La forma del algoritmo de

velocity-Verlet es:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.42)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}[\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)]\Delta t \quad (2.43)$$

El algoritmo de velocity-Verlet por su simplicidad y rapidez de cálculo respecto a otros algoritmos, es uno de los métodos más atractivos, es por ello que ha sido el método que hemos elegido para resolver las ecuaciones de movimiento en Dinámica Molecular.

### 2.5.2. Etapas de una simulación de Dinámica Molecular

Las etapas para llevar a cabo una simulación de Dinámica Molecular, se pueden clasificar de la siguiente forma:

- **Termalización.** Una vez elegida la configuración inicial del sistema de la que debemos partir para evitar situaciones de interacciones muy repulsivas, asignamos aleatoriamente las velocidades iniciales a cada partícula siguiendo una distribución de Boltzmann a una temperatura dada, de manera que se cumple la siguiente relación:

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad \text{con } i = x, y, z \quad (2.44)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $m$  es la masa de cada partícula y  $T$  es la temperatura requerida. Durante esta etapa, se llevan a cabo varios reescalados de velocidades para llevar el sistema a un equilibrio dinámico.

- **Equilibrado.** Periodo de tiempo en el que podemos ajustar la temperatura instantánea  $T(t)$  de forma que coincida con la temperatura deseada de la simulación, reescalando las velocidades cada cierto tiempo, con objeto de llegar a una situación de equilibrio térmico.

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (2.45)$$

donde  $N_f$  es el número de grados de libertad para un sistema de  $N$  partículas.

- **Producción.** Una vez alcanzado el equilibrio, se elimina el reescalado de velocidades y se deja evolucionar el sistema para almacenar las posiciones y velocidades con las que posteriormente obtendremos las propiedades tanto estáticas como dinámicas.

### 2.5.3. Colectivo NPT

Las simulaciones llevadas a cabo en esta tesis se han realizado bajo el colectivo isotérmico-isobárico NPT. En el colectivo NPT, la temperatura y la presión promedio del sistema permanecen constantes a lo largo de la simulación. Existen varios métodos que permiten controlar la presión y la temperatura del sistema. Normalmente, las simulaciones desarrolladas bajo el colectivo NPT, suelen acoplar termostatos y barostatos. En esta tesis hemos tomado el termostato y el barostato de Nosé-Hoover.<sup>68,69</sup>

El termostato Nosé-Hoover modifica las ecuaciones de movimiento de Newton introduciendo un nuevo término, el coeficiente de fricción del termostato  $\chi_n$ , el cual, es función de la temperatura y da lugar a una nueva ecuación para el cálculo de las velocidades de las partículas del sistema:

$$\frac{d\vec{v}_n}{dt} = \frac{\vec{F}_n}{m} - \chi_n \vec{v}_n \quad \text{siendo} \quad \frac{d\chi_n}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (T - T_0) \quad (2.46)$$

donde  $Q$  es la masa del termostato,  $N_f$  el número de grados de libertad del sistema,  $T$  la temperatura instantánea y  $T_0$  la temperatura requerida en la simulación.

Del mismo modo, el barostato de Nosé-Hoover introduce el coeficiente de fricción del barostato  $\eta_n$  en las ecuaciones de movimiento de Newton, el cual, es función de la presión y da lugar a una nueva ecuación para el cálculo de las posiciones de las partículas del sistema:

$$\frac{d\vec{r}_n}{dt} = \vec{v}_n + \eta_n (\vec{r}_n - \vec{R}_0) \quad \text{siendo} \quad \frac{d\eta_n}{dt} = \frac{3}{W} V(P - P_0) - \chi_n \eta_n \quad (2.47)$$

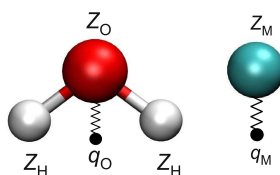
donde  $\vec{R}_0$  es el centro de masa del sistema,  $W$  la masa efectiva del barostato,  $P$  la presión instantánea y  $P_0$  la presión requerida en la simulación.

### 2.5.4. Modelos polarizables en DL-POLY

Las simulaciones de Dinámica Molecular se han llevado a cabo haciendo uso del código DL-POLY 2.<sup>70</sup> Este código es un paquete de subrutinas, programas y archivos de datos, diseñado para llevar a cabo simulaciones de Dinámica Molecular de macromoléculas, polímeros, sistemas iónicos, soluciones y otros sistemas moleculares.

Como anteriormente se ha explicado, tanto el modelo de ión que se ha utilizado para definir las interacciones ión-agua, como el modelo MCDHO para las moléculas de agua, incorporan carácter polarizable. Ambos modelos están representados por un número determinado de cargas positivas localizadas en cada una de sus posiciones nucleares, más una densidad de carga móvil negativa responsable de modelar su polarizabilidad, de forma que la suma de las cargas es igual a cero para el caso de una molécula de agua e igual a la carga formal del átomo para el caso del ión (ver secciones 2.4.1.1 y 2.4.1.2).

Un átomo polarizable está representado por un núcleo, *core* ( $Z_x$ ,  $x=M,O$ ) y una carga puntual, *shell* ( $q_x$ ), conectados a través de un muelle armónico y denominada unidad de núcleo-corteza ó *core-shell*. La representación de este modelo puede verse en la Figura 2.6.



**Figura 2.6** Representación esquemática de la polarizabilidad para una molécula de agua y un catión metálico.

De manera general, un átomo o ión es polarizable si éste desarrolla un momento dipolar al ser sometido a un campo eléctrico, lo cual se expresa a través de la siguiente ecuación, que solo incorpora la respuesta lineal al campo eléctrico:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \bar{\alpha} \vec{E} \quad (2.48)$$

donde  $\vec{\mu}_{\text{ind}}$  es el dipolo inducido,  $\vec{E}$  es el campo eléctrico y  $\bar{\alpha}$  es el tensor de polarizabilidad. El efecto de dicho campo eléctrico es generar una interacción entre el core y el shell, dando lugar a una separación entre ambas cargas (dipolo de polarización). La condición de equilibrio estático lo proporciona la polarizabilidad de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{q_x^2}{k} \quad (2.49)$$

donde  $q_x$  es la carga del shell y  $k$  es la constante de fuerza del muelle armónico.

Dentro del código DL-POLY, existen varios métodos para tratar la carga móvil en una simulación de Dinámica Molecular. Una de las técnicas que incorpora este código para abordar el término de polarizabilidad es a través del Modelo de Capas Dinámico o *Dynamical Shell Model*. El Modelo de Capas Dinámico fue ideado por Mitchell y Fincham<sup>71</sup> y también se le conoce como Modelo Adiabático. En este modelo, una fracción de la masa atómica del core se le asigna al shell para permitir una descripción dinámica. La masa ficticia adscrita a la densidad de carga móvil toma un valor, en nuestro caso, de 0.1 g/mol. Con esto se garantiza que la frecuencia natural de vibración del muelle armónico,  $\nu$ , esté muy por encima de la frecuencia de vibración del resto de componentes del sistema, de modo que:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{x(1-x)m}} \quad (2.50)$$

donde  $m$  es la masa atómica y  $x$  es la fracción de masa asignada a la carga móvil. Desde el punto de vista de la Dinámica, la unidad core-shell se asemeja a una molécula diatómica conectada a través de un oscilador armónico, sin embargo, la alta frecuencia de vibración del enlace impide un intercambio efectivo de energía cinética entre esta unidad y el sistema restante. Por lo tanto, partiendo de una condición inicial en la que las unidades core-shell deben tener una energía de vibración interna lo más próxima a cero, las unidades permanecerán lo suficientemente cercanas entre sí como para hacer



### 2.5.5. Implementación de los potenciales MCDHO e ión-agua en DL-POLY

---

cumplir dicha condición. Esto es esencial para que la unidad del shell del núcleo mantenga una polarización neta. En la práctica hay una fuga lenta de la energía cinética hacia las unidades de core-shell, pero esto no asciende a más de un pequeño porcentaje de la energía cinética total, de modo que dicha fuga se considera despreciable.

Por otro lado, está el Modelo de Capas Relajado o *Relaxed Shell Model*, el cual, se basa en los mismos principios electrostáticos que el Modelo Adiabático pero en este caso se le asigna al shell una masa igual a cero. Esto significa que la carga móvil, al no tener masa, no se puede tratar de forma dinámica con las ecuaciones de Newton y en su lugar el procedimiento es diferente: Primero se minimiza la posición de las cargas móviles manteniendo fijas las posiciones nucleares, es decir, el shell se relaja a una condición de fuerza cero al principio de la integración del movimiento atómico y posteriormente se integran las ecuaciones de movimiento asociadas al núcleo con masa finita por medio de una dinámica molecular convencional. En este modelo, DL-POLY lleva a cabo la relajación de los shell haciendo uso de gradientes conjugados. Aquí, aunque el paso de tiempo de la integración permitida sea mucho más grande que en el Modelo de Capas Dinámico, cada paso de tiempo del algoritmo implica una operación de reducción al mínimo de energía, lo que supone que el coste por paso de tiempo en este algoritmo sea considerablemente más grande que en el modelo anterior. Es éste el motivo por el que se ha elegido el Modelo de Capas Dinámico para tratar la carga móvil de los modelos polarizables en nuestras simulaciones de Dinámica Molecular. Este hecho ha permitido realizar simulaciones de Dinámica Molecular de las disoluciones iónicas de una forma más barata computacionalmente y una prospección mucho más eficaz del espacio configuracional.

### 2.5.5. Implementación de los potenciales MCDHO e ión-agua en DL-POLY

Un paso clave en esta tesis ha sido la implementación tanto del modelo flexible y polarizable para las moléculas de agua, el MCDHO, como del funcional Ión-agua en el código DL-POLY 2.

Este programa dispone de muchos de los algoritmos y campos de fuer-

za necesarios para describir las formas funcionales más comunmente utilizados. Sin embargo, las funciones utilizados en esta tesis para describir tanto la interacción agua-agua como la interacción catión-agua han tenido un desarrollo propio<sup>40,56,57</sup> y no están incluidas en el programa. Por ello, hemos tenido que implementar dichas funciones en el código DL-POLY 2 y posteriormente, generar los ficheros necesarios que se requieren para definir tanto las interacciones intermoleculares como las intramoleculares de nuestro potencial de interacción.

Un ejemplo de un fichero *FIELD* con los parámetros MCDHO e ión-agua para el caso del  $\text{La}^{3+}$  en disolución acuosa implementado en el código DL-POLY 2 se muestra en el Apéndice B.

## 2.6. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X

La espectroscopía de absorción de rayos-X es una de las técnicas más importantes para la caracterización química y estructural de la materia, especialmente para sistemas líquidos. Esta técnica consiste en irradiar una muestra de espesor  $d$  con un haz de fotones de rayos-X de intensidad  $I_0$ , una parte de la radiación se absorbe y otra se transmite de acuerdo a la expresión:<sup>72</sup>

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu d \quad (2.51)$$

siendo  $\mu$  el coeficiente de absorción, el cual es característico de cada sustancia y varía en función de la energía del fotón. El coeficiente de absorción de rayos-X es proporcional a la probabilidad de tránsito en el proceso de absorción del fotón. De acuerdo con la regla de oro de Fermi, la probabilidad de una transición monoeléctronica dipolar, depende de las funciones de onda de los estados inicial y final.

Cuando la energía alcanza un cierto valor, se produce un aumento brusco del coeficiente de absorción, conocido como *umbral de absorción*. Para átomos aislados,  $\mu$  decrece monótonamente al aumentar la energía del fotón tras pasar la energía umbral. Sin embargo, para átomos que forman parte de moléculas o de una fase condensada, la variación del coeficiente de absorción presenta oscilaciones que conforman la estructura fina, la cual puede extenderse unos 1000 eV por encima del umbral de absorción. Ésto depende tanto

del átomo absorbente como de su entorno más próximo.

La presencia de picos de absorción por encima del umbral de absorción se debe a las transiciones electrónicas de los distintos niveles moleculares. Los bordes de absorción aparecen cuando la energía del haz incidente es igual al nivel energético de un electrón interno de dicho átomo. Cada borde está relacionado con una transición en la que un electrón de un orbital particular es excitado a niveles desocupados. Estos bordes se nombran en función de los orbitales de procedencia, así, el borde K está haciendo referencia a transiciones de orbitales 1s, mientras que el borde L se refiere a transiciones de orbitales 2s ( $L_1$ ) y 2p ( $L_2$  y  $L_3$ ).

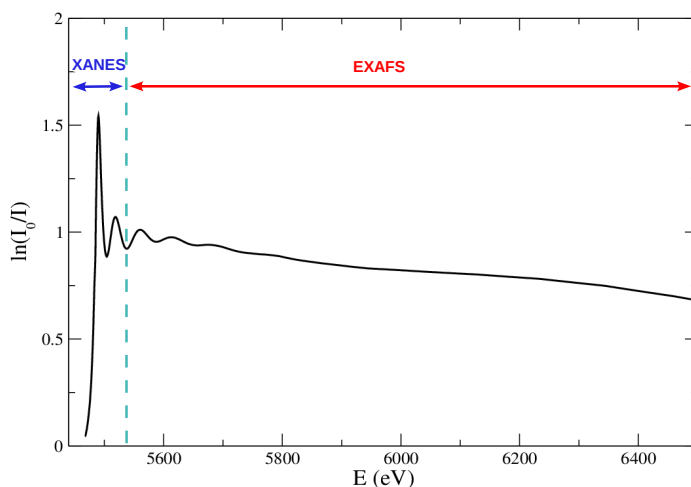
Aunque la espectroscopía de absorción de rayos-X de estructura fina (XAFS) fuera descubierta en 1931 por Kronig,<sup>73</sup> no fue hasta 1971 tras la publicación del trabajo pionero de Sayers, Stern y Lytle,<sup>74</sup> cuando se reconoció que las oscilaciones de los espectros XAFS podrían ser utilizadas para obtener información cuantitativa sobre la estructura local cercana a un átomo absorbente. El método de la transformada de Fourier propuesto por estos autores proporciona una manera fácil de obtener información estructural, dado que dichas oscilaciones contienen información sobre el número, el tipo y las distancias de los vecinos cercanos. Actualmente, la espectroscopía de absorción de rayos-X se considera una herramienta muy útil en el estudio de sistemas no cristalinos, que tan solo presentan un cierto orden a corta distancia y que no pueden por tanto ser estudiados mediante difracción de rayos-X. El desarrollo y la amplia difusión de aplicaciones XAFS está estrechamente relacionado con el diseño y construcción de fuentes de Radiación Sincrotrón, los cuales, han llevado a que se extienda el uso de dicha técnica.

Debido a los procesos que tienen lugar entre el fotoelectrón y los átomos vecinos, existen dos regiones bien diferenciadas en un espectro de absorción de rayos-X (ver Fig. 2.7):

- La región **XANES** (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) es la próxima al umbral, que incluye el umbral de absorción y se extiende unas decenas de eV por encima del mismo. En esta zona, la energía del fotoelectrón es pequeña y los procesos de dispersión múltiple serán los predominantes. El análisis cuantitativo de la región XANES, que es sen-

sible a correlaciones multiatómicas y a la propia estructura electrónica, es bastante complejo, por lo que con frecuencia se usa de manera cualitativa únicamente. Esta zona contiene información sobre el entorno geométrico del átomo absorbente y su estado de oxidación.

- La región **EXAFS** (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) se extiende desde unos 50 eV hasta unos 1000 eV por encima del umbral. Debido a la alta energía cinética de los fotoelectrones expulsados, los procesos más significativos serán los procesos de dispersión simple. Esta zona del espectro proporciona información sobre distancias de enlace y número de coordinación y sobre el entorno del átomo absorbente.



**Figura 2.7** Espectro de absorción de Rayos-X del umbral  $L_3$  del  $\text{La}^{3+}$ .

### 2.6.1. XANES

La zona próxima al umbral de absorción, zona XANES, al incluir contribuciones de dispersión múltiple, contiene información sobre la geometría de coordinación, así como en cierto modo, refleja la estructura electrónica de estados ligados próximos al continuo. Desafortunadamente, debido a su complejidad no existe una formulación XANES. Sin embargo, al aparecer en esta zona picos de gran intensidad cuyos valores de energía son característicos de

determinadas geometrías y elementos, se ha utilizado de forma cualitativa como huella dactilar del entorno en que se encuentra el átomo absorbente.<sup>75,76</sup>

## 2.6.2. EXAFS

El coeficiente de absorción de rayos-X por encima del umbral de absorción puede ser descrito por la siguiente expresión:

$$\mu(k) = \mu_0(k)[1 + \chi(k)] \quad (2.52)$$

donde  $\mu_0$  corresponde al coeficiente de absorción del átomo aislado y  $\chi(k)$  representa la parte oscilatoria de la absorción total, la cual, resulta de la interferencia de la onda del fotoelectrón saliente y la retrodispersada por los átomos vecinos, por lo que contiene información sobre la estructura local en torno al átomo absorbente. La función  $\chi(k)$  correspondiente a esta parte oscilatoria se puede describir como un sumatorio de funciones seno multiplicadas por los coeficientes de amplitud, donde  $\chi$  generalmente se define como una función del vector de onda del fotoelectrón,  $k$ , el cual a su vez viene definido como:  $k = \sqrt{2m_e(E - E_0)}/\hbar$  siendo  $m_e$  la masa del electrón,  $\hbar$  la constante de Planck definida como  $\hbar = h/2\pi$ ,  $E$  la energía de la radiación incidente y  $E_0$  la energía umbral.

Teniendo en cuenta todos los posibles caminos de retrodispersión del electrón saliente,  $j$ , cada uno de los cuales caracterizado por una misma distancia  $R_j$ , y siendo su número de coordinación  $N_j$ , la función  $\chi(k)$  toma la forma:<sup>74</sup>

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 F_j(k) e^{\frac{-2R_j}{\lambda}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin[2kR_j + \varphi_j(k)] \quad (2.53)$$

donde  $S_0^2$  es el factor de reducción de la amplitud,  $\sigma_j^2$  es el factor de Debye-Waller,  $F_j(k)$  es la función de amplitud de retrodispersión efectiva del camino  $j$  y  $\varphi_j(k)$ , la función de desplazamiento de fase. Estas últimas funciones dependen del átomo absorbente, de los átomos retrodispersores y de la distancia entre ellos. Por otro lado, la dependencia de estas funciones con el vector de onda,  $k$ , es compleja,<sup>77</sup> pero su variación sistemática con el número atómico permite identificar distintos tipos de átomos retrodispersores en una

estructura desconocida.

Como puede verse en la ecuación (2.53), la función EXAFS viene definida por un gran número de términos y existen algunos aspectos que deben considerarse con detalle. Por un lado, sólo se ha tenido en cuenta el estado inicial del átomo absorbente y el estado final del átomo ionizado y del fotoelectrón. Los electrones restantes, que no están involucrados directamente en el proceso de absorción de rayos-X, están sometidos a un potencial diferente cuando el átomo se ioniza, y se relajan con una función de ondas distinta. Esto modifica el estado final del átomo, y se recoge en la función EXAFS con la inclusión del factor de reducción de la amplitud,  $S_0^2$ , que suele tratarse como un factor de escala cuyos valores están comprendidos normalmente entre 0.85 y 1.

Por otro lado, se ha considerado que la onda del electrón retrodispersado es coherente con la onda saliente, lo cual es esencial para que el proceso de interferencia tenga lugar. Sin embargo, esto sólo se cumple durante el tiempo de vida del hueco creado en el átomo excitado. Este efecto se considera a través del factor:  $\exp(-2R_j/\lambda)$ , donde  $\lambda$  es el recorrido libre medio del fotoelectrón emitido.

Por último, se ha tenido en cuenta que en los sistemas reales hay fluctuaciones en las posiciones de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio debido a la dinámica intrínseca del sistema, lo que implica que la distancia de un átomo en una esfera de coordinación respecto al átomo central, tenga asociada una incertidumbre  $\Delta R$ . Como la función EXAFS registrada es un promedio entre todos los pares atómicos absorbente-retrodispersor, el desorden puede debilitar las oscilaciones EXAFS. Si se supone una distribución gaussiana del desorden, éste se puede tener en cuenta mediante un término exponencial,  $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ , donde  $\sigma_j^2$  es el factor de Debye-Waller definido como  $\sigma_j^2 = \langle (R_j - \langle R \rangle)^2 \rangle$  y representa la desviación cuadrática media de la fluctuación en  $R_j$ .

La transformada de Fourier<sup>74</sup> de la función  $\chi(k)$  que se describe en la ecuación (2.53), da lugar a una pseudo-función de distribución radial, donde cada una de las capas de coordinación en torno al átomo central origina un máximo en el espacio  $R$ .

### 2.6.3. Simulación de espectros XAS

El espectro EXAFS para un conjunto de átomos puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 F_j(k) e^{\frac{-2R_j}{\lambda}} \sin[2kR_j + \varphi_j(k)] \quad (2.54)$$

que es similar a la ecuación (2.53), excepto porque no se incluye el factor de Debye-Waller. El factor de reducción de amplitud,  $S_0^2$ , se fija a un valor razonable en comparación con las medidas experimentales (normalmente entre 0.85 y 1). El número de átomos de la esfera de coordinación,  $N_j$ , y las distancias al átomo absorbente,  $R_j$ , se determinan por el entorno del átomo elegido. Así, sólo se necesita calcular la función de amplitud de retrodispersión efectiva,  $F(k)$ , la función de desplazamiento de fase,  $\varphi(k)$  y el recorrido libre medio del fotoelectrón,  $\lambda$ . Los valores para estos parámetros se obtienen por medio del programa FEFF,<sup>78-80</sup> tal y como se muestra en el Apéndice D.

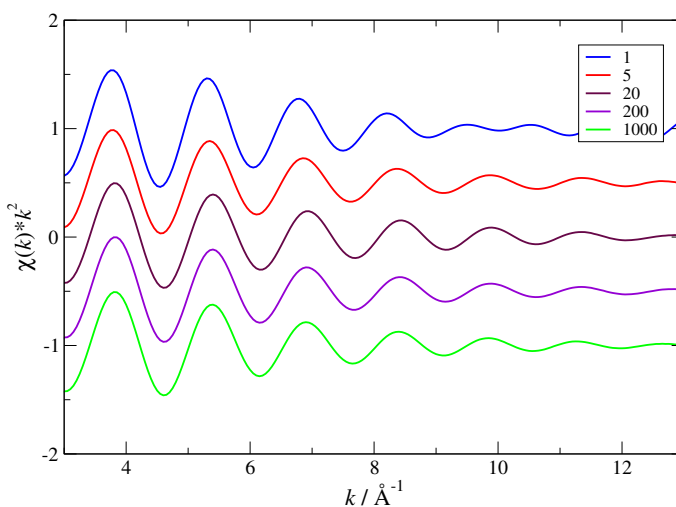
En lugar de usar una sola distribución geométrica de los átomos, se pueden extraer, con un significado estadístico, un número grande de estructuras de las simulaciones de Dinámica Molecular y calcular el espectro EXAFS para cada estructura. Esos espectros individuales se promedian y conducen al espectro global:

$$\chi(k) = \frac{1}{N_s} \sum_i \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 |F_j(k)| e^{\frac{-2R_j}{\lambda}} \sin[2kR_j + \varphi_j(k)] \quad (2.55)$$

donde  $N_s$  es el número de estructuras consideradas de la simulación de MD, y donde el índice  $i$  corre sobre dichas estructuras y  $j$  sobre los caminos de retrodispersión para cada estructura. Comparando esta expresión con la ecuación (2.53), aquí el término de desorden no está representado por el factor de Debye-Waller, sino que viene dado por el promedio sobre un número significativo de estructuras.

El promedio de los espectros que pueden obtenerse de la selección de estructuras (*snapshots*) correspondientes a puntos estadísticamente independientes del espacio configuracional, incluyen de forma apropiada los promedios derivados del desorden estructural y dinámico del sistema bajo estudio. La Figura 2.8 muestra cómo se va afinando la descripción del espectro EXAFS

en el umbral  $L_3$  del La para la simulación de  $\text{La}^{3+}$  en agua cuando se consideran un número creciente de *snapshots* en el cálculo de la función EXAFS. El número mínimo de configuraciones necesarias para hacer la simulación se obtiene cuando se observa que la adición de nuevos *snapshots* al promedio estadístico no incluye cambios en la forma del espectro simulado EXAFS o XANES. En este caso particular, valores sobre 200 estructuras para el caso del EXAFS son suficientes para garantizar un promedio adecuado en la simulación de este tipo de sistemas. Al ser el espectro XANES menos sensible al desorden estructural,<sup>76</sup> el número de *snapshots* necesarios para alcanzar un promedio significativo es menor.<sup>81</sup> En el contexto de las disoluciones de cationes metálicos, el número de estructuras para obtener un XANES simulado estadísticamente significativo puede fijarse en 80, seleccionadas equiespaciadamente de la trayectoria total. En el Apéndice D se muestra un fichero de entrada de FEFF 9.6 de los utilizados para simular los espectros.

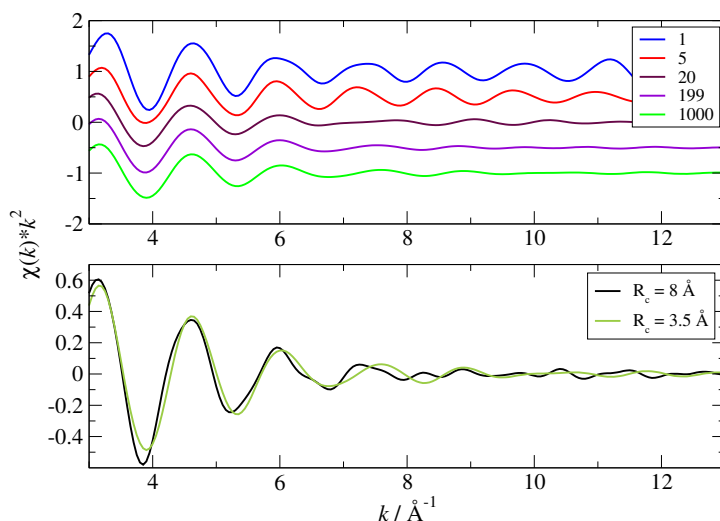


**Figura 2.8** Espectros EXAFS simulados para el umbral  $L_3$  del La, a partir de un número variable de estructuras seleccionadas de la trayectoria de dinámica molecular del  $\text{La}^{3+}$ .

Del mismo modo, en la gráfica superior de la Figura 2.9 se ha representado el espectro EXAFS en el umbral K del potasio para la simulación de  $\text{K}^+$  en agua cuando se consideran un número creciente de *snapshots* en el promediado de la función EXAFS. Se puede observar que, al igual que sucedía



en los espectros simulados de  $\text{La}^{3+}$ , valores en torno a 200 estructuras para el caso del EXAFS son suficientes para garantizar un promedio adecuado en la simulación de los sistemas alcalinos. Asimismo, la selección de 80 *snapshots*, se considera una estadística buena para obtener un XANES simulado.<sup>76,81</sup>



**Figura 2.9** (Arriba) Espectros EXAFS simulados para el umbral K del potasio, a partir de un número variable de estructuras seleccionadas de la trayectoria de dinámica molecular del  $\text{K}^+$ . (Abajo) Espectros EXAFS simulados para el umbral K del potasio, considerando la estructura de solvatación completa y sólo la primera capa.

En la gráfica inferior de la Figura 2.9 se ha representado el espectro EXAFS en el umbral K del potasio para la simulación de  $\text{K}^+$  en agua cuando se considera sólo la primera capa de hidratación del catión ( $R_c=3.5 \text{\AA}$ ) y la estructura de solvatación completa ( $R_c=8 \text{\AA}$ ). Se puede ver cómo en estructuras con un radio de corte grande, la señal EXAFS se amortigua y va perdiendo periodicidad. Ello supone que estaríamos introduciendo ruido en la señal EXAFS al tener en cuenta capas de hidratación más allá de la primera. Por tanto, el procedimiento seguido a la hora de elegir las estructuras procedentes de simulaciones MD de los sistemas alcalinos, ha sido tener en cuenta el catión más su primera capa de hidratación.

Cuando se han simulado los espectros XAS se han tenido en cuenta además otras dos consideraciones. La primera de ellas, que tiempos de simula-

ción demasiado cortos conducen a errores sistemáticos en los espectros XAS debido a un muestreo insuficiente. Y la segunda, que la contribución de los átomos de hidrógeno al espectro XAS puede separarse en dos componentes: primero, el papel que juegan cuando se calculan los potenciales de los átomos vecinos y segundo, su propia contribución al fenómeno de dispersión. Mientras la primera componente es bien aceptada, la segunda se rechaza normalmente en la simulación de espectros XAS, ya que el factor de retrodispersión de los átomos de hidrógeno suele ser sobreestimado teóricamente, debido a dificultades teóricas relacionadas con el tratamiento de partículas ligeras con un marcado comportamiento cuántico.

Para la simulación de espectros XAS de cationes de metales de transición, debido a la experiencia previa adquirida en nuestro grupo, el mejor procedimiento consiste en considerar los átomos de hidrógeno en el cálculo de los potenciales, pero no en los caminos de retrodispersión.<sup>81–84</sup> Esta ha sido la opción elegida en esta tesis para la simulación de los espectros XAS.

## 2.7. Bibliografía

1. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Pearson Prentice Hall: New York, 6ª ed., 2009.
2. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996.
3. Andrés, J., Bertrán, J., Eds. *Química Teórica y Computacional*; Universitat Jaume I., 2000.
4. Thomas, L. H. *Math. Proc. Camb Phil. Soc.* **1927**, 23, 542–548.
5. Fermi, E. *Rend. Acc. Naz. Lincei* **1927**, 6, 602–607.
6. Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; New York: Oxford University Press, 1989.
7. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871.
8. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133–A1138.
9. Langreth, D. C.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 5469–5493.
10. Langreth, D. C.; Mehl, M. J. *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 1809–1834.

11. Perdew, J. P.; Yue, W. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800–8802.
12. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
13. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
14. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
15. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
16. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
17. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157–167.
18. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215–241.
19. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101.
20. Van Voorhis, T.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 400–410.
21. Chan, B.; Gilbert, A. T. B.; Gill, P. M. W.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10, 3777–3783.
22. Kato, T. *Commun. Pure Appl. Math.* **1957**, 10, 151–177.
23. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2547.
24. Chien, S.-H.; Gill, P. M. W. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 730–739.
25. Wheeler, S. E.; Houk, K. N. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 395–404.
26. Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 10175–10183.
27. Papas, B. N.; III, H. F. S. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, 768, 175–181.
28. Frisch, M. J. et al. *GAUSSIAN 09 Revision A.02*; GAUSSIAN, Inc., Wallingford CT, 2009.
29. Grafenstein, J.; Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 164113.
30. Grafenstein, J.; Izotov, D.; Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 214103.
31. Johnson, E. R.; Becke, A. D.; Sherrill, C. D.; DiLabio, G. A. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 034111.
32. Jiménez-Hoyos, C. A.; Janesko, B. G.; Scuseria, G. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6621–6629.
33. Tang, K. T.; Toennies, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4976–4983.
34. Clementi, E. *Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90*; ESCOM: Leiden, 1990; Capítulo 1.

35. Stone, A. J. *The Theory of Intermolecular Forces*; Oxford University Press: Oxford, 1996.
36. Clementi, E.; Corongiu, G.; Jonsson, B.; Romano, S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 260–263.
37. Migliore, M.; Corongiu, G.; Clementi, E.; Lie, G. C. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7766–7771.
38. Elrod, M. J.; Saykally, R. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1975–1997.
39. Galbis, E. Microsolvatación de cationes en disolución. Desarrollo del modelo de Ión Hidratado Intercambiable y su aplicación a la química de cationes radiactivos. Ph.D. thesis, Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, 2010.
40. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
41. Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4500–4504.
42. Pappalardo, R. R.; Martínez, J. M.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11748–11754.
43. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E.; Refson, K.; Díaz-Moreno, S.; Muñoz-Páez, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3272–3282.
44. Ayala, R.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10512–10524.
45. Ayala, R.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9538–9548.
46. Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7062–7073.
47. San-Román, M. L.; Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Ortega-Blake, I. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 177–189.
48. San-Román, M. L.; Hernández-Cobos, J.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 197–211.
49. Buch, V.; Sandler, P.; Sadlej, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8641–8653.
50. Sadlej, J.; Buch, V.; Kazimirski, J. K.; Buck, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4933–4947.
51. Klug, D. D.; Tulk, C. A.; Svensson, E. C.; Loong, C.-K. *Phys. Rev. Lett.* **1999**,

- 83, 2584–2587.
52. Dick, B. G.; Overhauser, A. W. *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 90–103.
53. Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269–6271.
54. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1445–1455.
55. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3175–3184.
56. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; den Auwer, C.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *22*, 3811–3815.
57. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214104(1)–214104(11).
58. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
59. Rappoport, D.; Furche, F. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105(1)–134105(11).
60. <http://www.theochem.uni-stuttgart.de>.
61. Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chem. Acc.* **1989**, *75*, 173–194.
62. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chem. Acc.* **1993**, *85*, 441–450.
63. Yang, J.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *113*, 212–224.
64. <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
65. Leininger, T.; Nicklass, A.; Küchle, W.; Stoll, H.; Dolg, M.; Bergner, A. *Chemical Physics Letters* **1996**, *255*, 274 – 280.
66. Heermann, D. W. *Computer Simulations Methods*; Springer-Verlag, 1990.
67. Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, 1983.
68. Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511–519.
69. Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697.
70. Smith, W.; Forester, T.; Todorov, I. *DL-POLY Version 2.19*; STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, Cheshire, UK, 2008.
71. Mitchell, P. J.; Fincham, D. *J. Phys. Condens. Matter* **1993**, *5*, 1031.

72. Koningsberger, R., D.C.; Prins, Ed. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*; Wiley: New York, 1988.
73. Kronig, R. *Z. Phys.* **1932**, 75, 468–475.
74. Sayers, D.; Stern, E.; Lytle, F. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204–1207.
75. Muñoz Páez, A.; Sánchez Marcos, E. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II. Molecular Structure of Solvates and Coordination Complexes in Solution as Determined with EXAFS and XANES*, Vol 9. p. 133-159.; Reedijk, J., Poeppelmeier, K., Eds.; Oxford: Elsevier, 2013.
76. Bianconi, A. *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*; Wiley: New York, 1988; Chapter 11.
77. Teo, B.-K.; Lee, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2815–2832.
78. Ankudinov, A.; Ravel, B.; Rehr, J.; Conradson, S. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 7565–7576.
79. Rehr, J.; Albers, R. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72, 621–654.
80. Ankudinov, A.; Nesvzhskii, A.; Rehr, J. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 115120(1)–115120(6).
81. Merkling, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10911–10920.
82. Merkling, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 092201(1)–092201(4).
83. Merkling, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 012201(1)–012201(4).
84. Merkling, P. J.; Ayala, R.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 6647–6654.

## Desarrollo de potenciales de interacción

### 3.1. Introducción

En este capítulo se presenta la metodología concreta llevada a cabo para el desarrollo de los potenciales de interacción de dos conjuntos diferentes de cationes en medio acuoso:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  del grupo de los alcalinos y  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  de la serie de los lantánidos.

Por un lado, el estudio de lantánidos en disolución acuosa es un tema de gran interés debido a la importancia que despierta en campos tales como la tecnología nuclear. Las dificultades del modelado de las interacciones de las moléculas de agua con iones triplemente cargados se han descrito en la literatura para diferentes metales.<sup>1-4</sup> Estas dificultades no sólo incluyen la polarización inducida por el campo eléctrico, sino también la repulsión de corto alcance y la transferencia de carga. Por tanto, se requieren modelos polarizables fiables que puedan ser utilizados en las simulaciones. Estos modelos deben dar cuenta de la disminución de los radios atómicos e iónicos a lo largo de la serie y de la deformación y la polarización de las moléculas de agua inducida por la alta carga del catión. Como resultado de ello, deben reproducir los cambios correspondientes, tanto en los números de hidratación como en los tipos de intercambio entre moléculas de agua de diferentes regiones.

Por otro lado, los alcalinos son cationes biológicamente muy importantes

debido a que juegan un papel imprescindible en la generación de gradientes electroquímicos en procesos celulares. Estudiar el comportamiento de estos cationes en medio acuoso es un tema de gran importancia para entender procesos bioenergéticos como puede ser la selectividad de canales biológicos. En este grupo existe un comportamiento opuesto tanto en las distancias metal-oxígeno como en los números de coordinación respecto al que presenta la serie lantánida.<sup>5,6</sup>

La configuración electrónica de los alcalinos muestra un electrón 1s en su capa de valencia. Son muy electropositivos y tienen una baja energía de ionización, de modo que pierden este electrón fácilmente. Es por ello que el número de oxidación más común en el que se encuentran es +1. De manera general, los iones alcalinos presentan un tamaño grande, son poco polarizantes y la capacidad de atraer hacia sí las moléculas de agua en disolución acuosa no es demasiado alta. Serán precisamente estos hechos los que dificulten el desarrollo de algunos de los potenciales de interacción de los alcalinos, más concretamente los situados en posiciones más bajas en el grupo.

Los potenciales de interacción desarrollados están basados en el modelo flexible deIÓN Hidratado junto con el empleo del modelo de agua flexible y polarizable MCDHO.<sup>7</sup> Este acoplamiento permite que las moléculas de agua de la primera capa se puedan intercambiar con las del bulk. Estas mejoras incorporadas al modelo flexible deIÓN Hidratado,<sup>8,9</sup> dan lugar a un modelo de Ion Hidratado Intercambiable (cuyo acrónimo en inglés es *exchangeable-HIW model*).<sup>10-12</sup>

### 3.2. Prospección de las superficies de energía potencial $M^{m+}$ -H<sub>2</sub>O

La prospección cuántica de las superficies de energía potencial  $M^{m+}$ -(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> se llevó a cabo tomando el modelo deIÓN Hidratado (ver sección 2.4.1.2) desarrollado por nuestro grupo,<sup>8,9</sup> cuya idea fundamental consiste en considerar distintos tipos de iones hidratados,  $[M(H_2O)_n]^{m+}$ , con objeto de obtener una serie de superficies de energía potencial  $M^{m+}$ -(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> que serán consideradas en el ajuste.

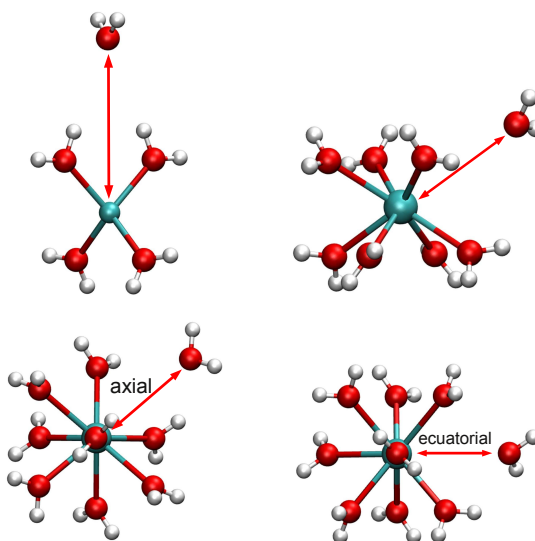


Para poder construir un potencial de interacción entre un catión metálico  $M^{m+}$  y el agua, debemos establecer un modelo microscópico que nos dé una idea de cómo es la distribución de las moléculas de agua entorno al ión. Los potenciales de interacción que se han desarrollado han sido para dos conjuntos de cationes bastante diferentes entre sí, de modo que las geometrías a incluir en las hipersuperficies *ab initio* son propias de cada uno de ellos y difieren de manera significativa entre ambos conjuntos. Si bien es cierto que el número de moléculas de agua de solvatación en la contracción lantánida comprende un determinado rango, estaríamos cometiendo un error al intentar construir la superficie de energía potencial del  $Li^+$  en disolución acuosa introduciendo especies con el mismo número de moléculas de agua. Además, debemos señalar que algunas propiedades de dichos metales en disolución acuosa tales como la distancia ión metálico-agua o el número de coordinación del metal, difieren de manera mucho más drástica dentro de un grupo que dentro de una serie.

Por este motivo hemos adoptado dos procedimientos diferentes para la construcción de los potenciales de interacción de cada uno de estos dos conjuntos de cationes, con objeto de reproducir lo más fielmente posible las interacciones que se producen entre las partículas de cada uno de los sistemas. Para ello se toman distintas especies  $[M(H_2O)_n]^{m+}$  en disolución como puntos a introducir en la construcción del potencial, variando el número de moléculas de agua de solvatación de forma que  $n$  pueda tomar valores entre 6 y 9 para los lantánidos, y entre 2 y 9 para los alcalinos.

La metodología general llevada a cabo para el desarrollo de la superficie de energía potencial cuántica tanto para el grupo de los alcalinos como para la serie de los lantánidos se describe a continuación:

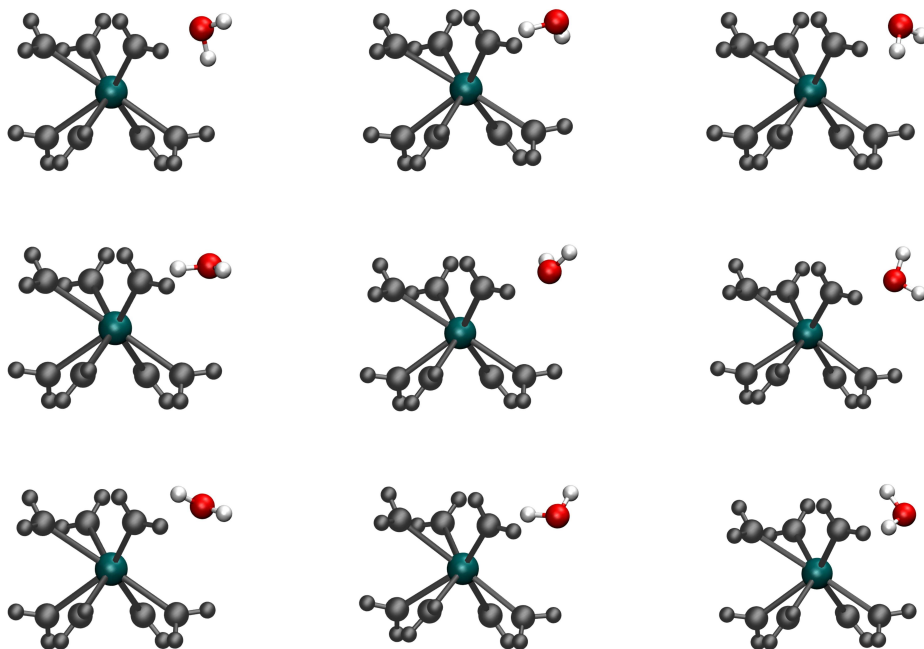
1. Se llevaron a cabo optimizaciones cuánticas de los distintos iones hidratados, considerando para ello clúster con una, dos y tres capas de hidratación. La representación de algunas de las estructuras optimizadas puede verse en las Figuras 3.5 y 3.6.
2. Se han realizado diversos muestreos de distancia para varios clúster. Para ello se ha barrido la distancia M–O trasladando una de las mo-



**Figura 3.1** Representación del muestreo de los hidratos de ocho y nueve y del hidrato de cuatro más un agua en segunda capa.

lécúlas de agua desde una situación repulsiva a distancias mayores y manteniendo fijas el resto de las moléculas de agua que componen el clúster. Algunos de estos muestreos pueden verse en la Figura 3.1.

3. Se realizaron barridos similares a los del punto anterior pero considerando nueve orientaciones de la molécula de agua distribuidas uniformemente en una hiperesfera. Dichas orientaciones fueron determinadas mediante el empleo de cuaterniones<sup>13</sup> tal y como se detalla en el Apéndice C. En la Figura 3.2 está representado un ejemplo para el caso de un ión con ocho moléculas de agua.
4. A partir de las estructuras optimizadas del catión con dos capas de hidratación, se han construido estructuras con la primera capa de hidratación más dos, tres y cuatro moléculas de agua en segunda capa que puedan ser representativas de la disolución. Algunos ejemplos para el hidrato de ocho pueden verse en la Figura 3.3.
5. Se han considerado algunas estructuras deformadas siguiendo los modos normales de vibración. Para ello, solo se han considerado puntos cuya energía de interacción no fuera más inestable de 20 kcal/mol so-



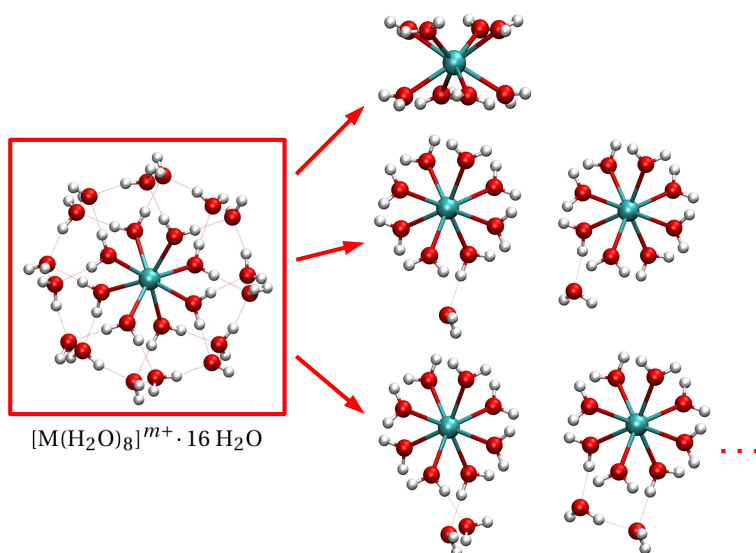
**Figura 3.2** Representación esquemática de las 9 orientaciones de la molécula de agua rotada mediante el empleo de cuaterniones.

bre el valor del mínimo correspondiente. De este modo nos aseguramos la inclusión de estructuras que puedan ser representativas de la disolución pero evitando otras que proporcionen situaciones demasiado repulsivas. En la Figura 3.4 pueden verse algunos ejemplos para el caso de un ión con ocho moléculas de agua.

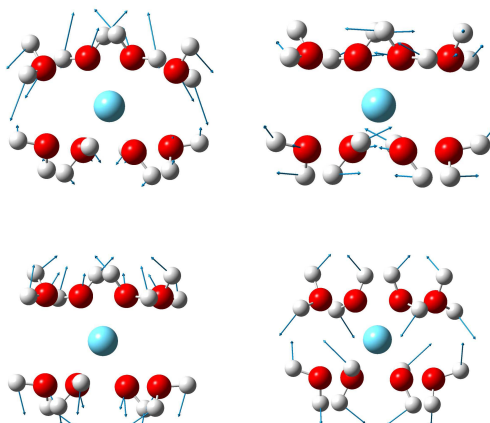
6. Se han añadido además puntos contruidos modificando simultáneamente todas las distancias M–O cada 0.1 Å con respecto a la posición de equilibrio de los clústers más representativos. El motivo de esto es aportar más peso a los mínimos correspondientes.

### 3.2.1. Prospección de las SEP para los lantánidos.

Siguiendo el esquema general, la metodología específica llevada a cabo para el desarrollo de la superficie de energía potencial cuántica de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,



**Figura 3.3** Representación esquemática de estructuras con la primera capa de hidratación mas moléculas de agua provenientes de segunda capa.



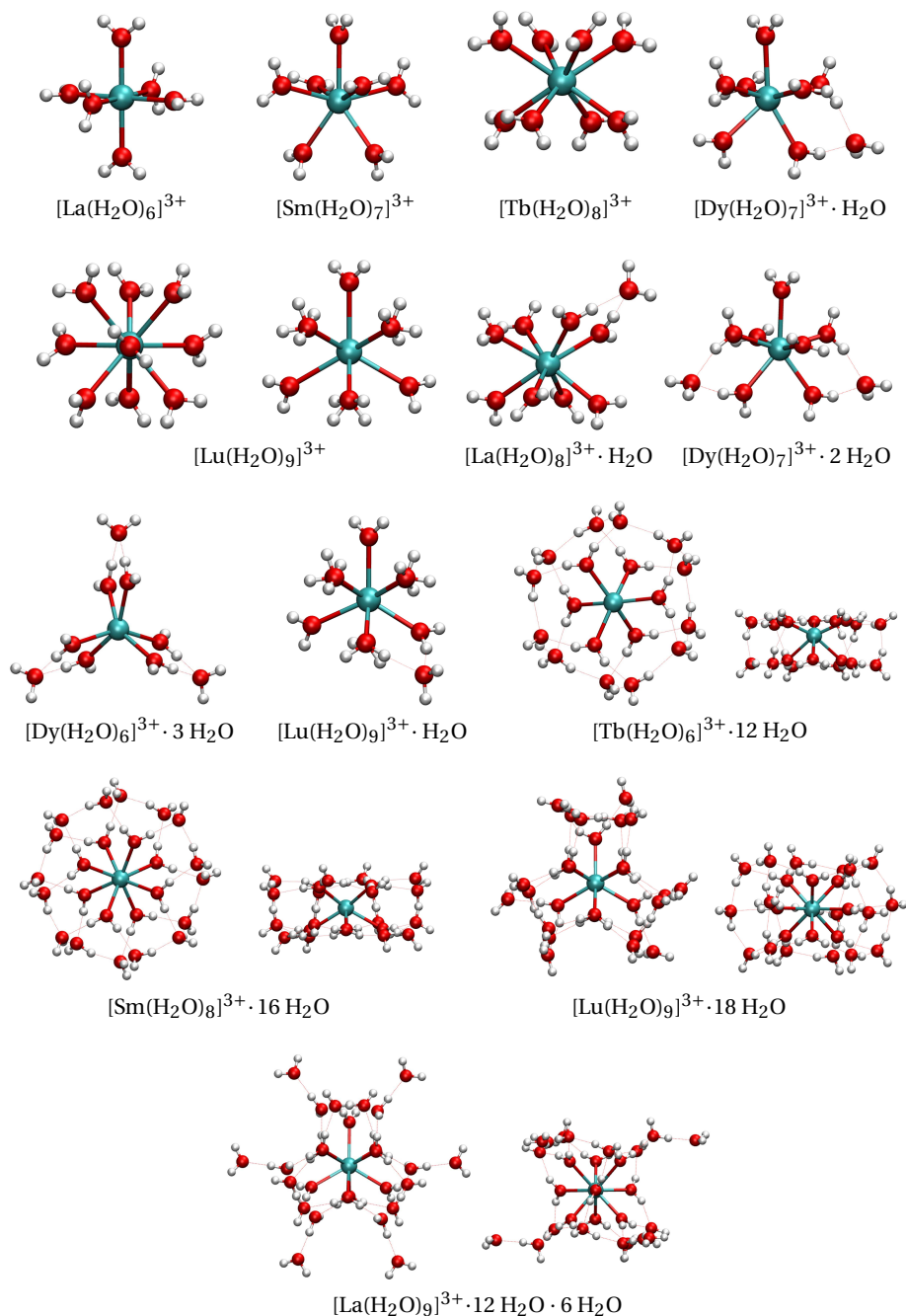
**Figura 3.4** Representación de algunas de las estructuras extraídas siguiendo los modos normales de vibración de un hidrato de ocho.

$\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  de la serie de los lantánidos se describe a continuación:

1. Se llevaron a cabo optimizaciones cuánticas de los distintos iones hidratados considerando para ello clústers con seis, siete, ocho y nueve moléculas de agua en primera capa con una, dos o tres moléculas de agua en segunda capa. En el caso de los hidratos de seis, ocho y nueve se optimizaron además hidratos con una segunda capa de hidratación completa con doce, dieciséis y dieciocho moléculas respectivamente. Además, para el hidrato de nueve, se llegó a un mínimo más estable con tres capas de hidratación (doce en segunda capa y seis en tercera). La representación de algunas de las estructuras optimizadas puede verse en la Figura 3.5.
2. Se han realizado diversos muestreos de distancias para los clústers optimizados con 8 y 9 moléculas de agua. Para el hidrato de ocho, se ha barrido la distancia M–O trasladando una de las moléculas de agua cada 0.1 Å desde una situación repulsiva a distancias mayores y manteniendo fijas el resto de las moléculas de agua que componen el clúster. Esto es posible gracias a la simetría del hidrato ya que las demás moléculas de agua son equivalentes por simetría. En el caso del hidrato de nueve, hay que tener en cuenta que existen seis moléculas equivalentes correspondientes a las regiones axiales y tres correspondientes al plano ecuatorial. Debido a la falta de simetría entre ellas, debemos realizar un muestreo diferente para cada tipo de molécula de agua. (Ver rangos de los muestreos en la Tabla 3.1)

**Tabla 3.1** Rangos de los muestreos de las distancias M-O (en Å) de los hidratos de ocho y nueve para los lantánidos.

| rango muestreo $d_{\text{M-O}}$ / Å |           |
|-------------------------------------|-----------|
| <b>La<sup>3+</sup></b>              | 2.0 - 7.0 |
| <b>Sm<sup>3+</sup></b>              | 2.0 - 7.0 |
| <b>Tb<sup>3+</sup></b>              | 2.0 - 7.0 |
| <b>Dy<sup>3+</sup></b>              | 1.5 - 7.0 |
| <b>Lu<sup>3+</sup></b>              | 1.5 - 7.0 |



**Figura 3.5** Representación de algunos ejemplos de las estructuras optimizadas de los lantánidos con una, dos y tres capas de hidratación.

3. Para los hidratos de ocho y nueve, se realizaron barridos similares a los del punto anterior pero considerando nueve orientaciones de la molécula de agua rotadas por cuaterniones.<sup>13</sup>
4. A partir de las estructuras optimizadas del catión con dos capas de hidratación, se han construido estructuras con la primera capa de hidratación más dos, tres y cuatro moléculas de agua en segunda capa que puedan ser representativas de la disolución.
5. Se han considerado algunas estructuras siguiendo los modos normales de vibración de los hidratos de ocho y nueve. Para ello, solo se han considerado puntos cuya energía de interacción cumpla el criterio energético de 20 kcal/mol sobre el valor del mínimo propio de este apartado.
6. No se han añadido puntos construidos modificando simultáneamente todas las distancias M-O debido a que la asignación de pesos a los mínimos correspondientes no se ha hecho bajo un criterio estructural, sino energético.

Esta metodología llevada a cabo para el desarrollo de la superficie de energía potencial cuántica de los lantánidos implica unos 1900 puntos por cada catión, de los cuales no todos se han tenido en cuenta en el ajuste debido a que ciertos puntos cuyas energías de interacción son demasiado repulsivas no se han considerado (ver Tabla 3.2). El criterio de eliminación de estructuras ha sido el de tomar puntos cuyas energías de interacción no superen en más de 300 kcal/mol aquella del mínimo correspondiente de cada catión. De esta forma nos aseguramos evitar puntos poco representativos de la disolución que puedan deteriorar la calidad del ajuste.

### 3.2.2. Prospección de las SEP para los alcalinos.

Los metales alcalinos forman el primer grupo de la tabla periódica. Todos tienen una configuración electrónica igual en su última capa lo que conduce a tener propiedades químicas similares entre ellos. Sin embargo, existe una diferencia muy pronunciada en el comportamiento de estos metales en disolución acuosa asociada al aumento progresivo del tamaño del metal. Esto es uno de los motivos por el que el número de moléculas de agua de solvatación va a variar tanto en los elementos situados en las posiciones más extremas dentro del grupo. Es por ello que, aunque se ha seguido el mismo esquema

general de la prospección cuántica de la SEP, el procedimiento para construir los potenciales de interacción de cada uno de los cationes alcalinos a estudiar ha sido diferente.

Los mínimos cuánticos optimizados de los distintos iones hidratados  $[M(H_2O)_n]^+$  para cada uno de los cationes alcalinos se recogen en la Tabla 3.6 de la Información Suplementaria.

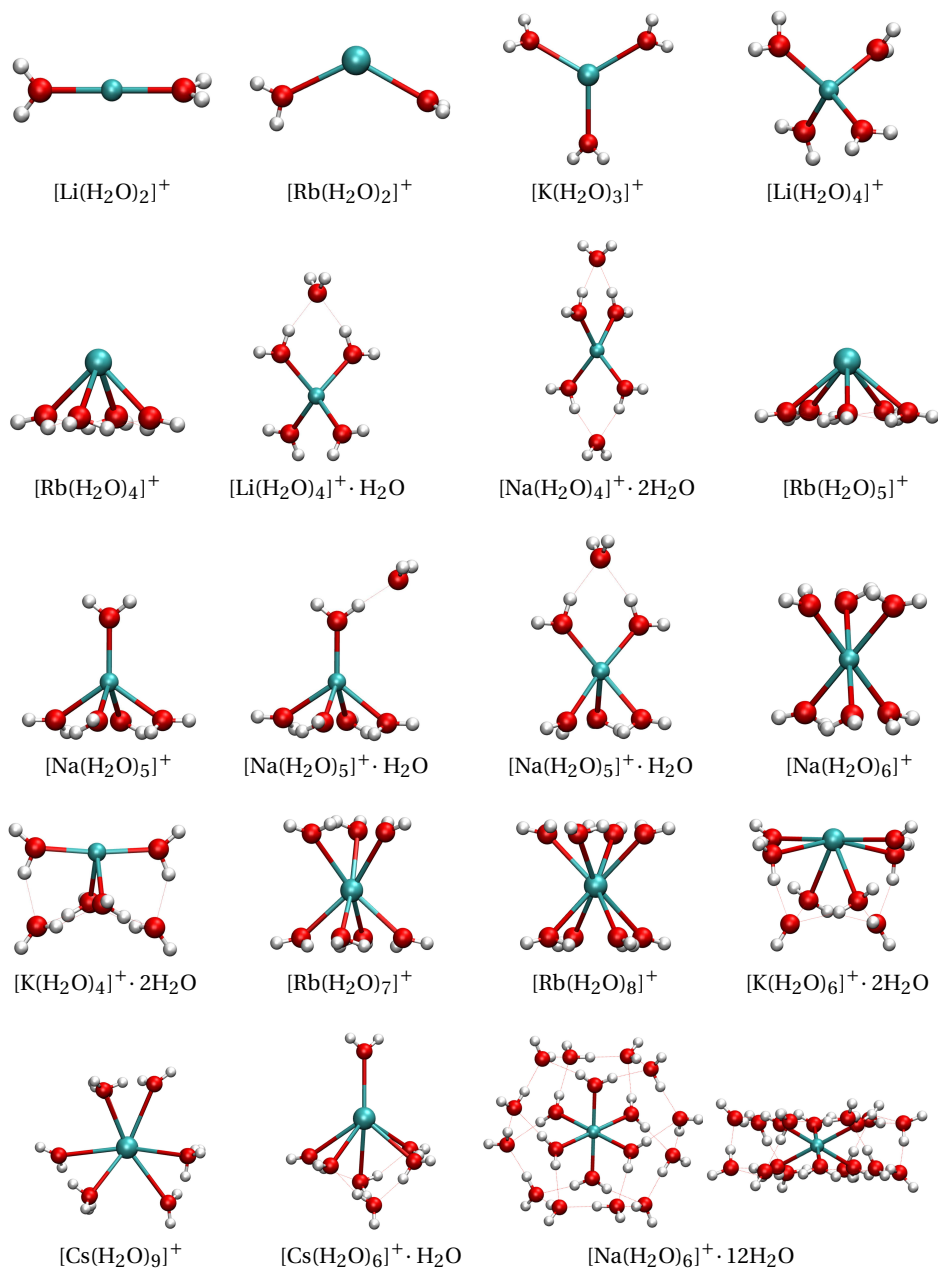
### Litio

1. Debido a que el número de coordinación de  $Li^+$  en disolución acuosa es el más pequeño de los alcalinos, para la construcción de la SEP se han tenido en cuenta los hidratos de más baja coordinación. Se han considerado los mínimos cuánticos de 2, 4 y 4+1\* moléculas de agua.
2. Se han realizado diferentes muestreos de distancias característicos de este apartado. Para el hidrato de 4 moléculas de agua, se ha barrido la distancia Li-O desde 1.2 Å hasta 6.0 Å y para los demás se ha hecho un muestreo selectivo con objeto de definir de manera más concreta las interacciones que tienen lugar a tales distancias. Así, para el hidrato de 2, se ha barrido la distancia Li-O desde 1.3 Å hasta 3.0 Å y para el hidrato de 4+1, se ha barrido la distancia Li-O de segunda capa desde 3.0 Å hasta 6.0 Å.
3. Para los tres hidratos tenidos en cuenta, se realizaron barridos similares a los del punto anterior considerando las nueve orientaciones de la molécula de agua rotadas por cuaterniones.<sup>13</sup>
4. Debido a que no se ha llegado a optimizar ningún hidrato de  $Li^+$  con dos capas de solvatación, no se ha podido considerar ningún punto procedente de tal estructura.
5. Siguiendo los modos normales de vibración del hidrato de 4 moléculas de agua, se han tenido en cuenta algunas estructuras considerando el

---

\*Para facilitar y simplificar la denominación de los hidratos a estudiar, vamos a tomar como criterio la notación "n+l", siendo "n" el número de moléculas de agua de primera capa de solvatación y "l" las de segunda. Así, la notación para el hidrato  $[Li(H_2O)_4]^+ \cdot 2H_2O$  sería 4+2, y para el hidrato  $[Na(H_2O)_6]^+ \cdot 12H_2O$  sería 6+12.





**Figura 3.6** Representación de algunos ejemplos de las estructuras optimizadas de los alcalinos con una y dos capas de hidratación.

criterio energético de 20 kcal/mol sobre el valor del mínimo propio de este apartado.

6. Teniendo en cuenta el hidrato de 4 moléculas de agua, se han añadido además puntos construidos modificando simultáneamente la distancia Li-O desde 1.3 Å hasta 6.0 Å.

### **Sodio**

1. Debido al mayor tamaño y al menor carácter polarizante que tiene el  $\text{Na}^+$  respecto al  $\text{Li}^+$ , el rango en el número de coordinación de los hidratos a tener en cuenta debemos ampliarlo. Se han tenido en cuenta los mínimos cuánticos de 4, 4+1, 5, 5+1, 4+2, 6, 7 y 8 moléculas de agua.
2. Se han realizado diversos muestreos de distancias solamente para los hidratos de 4, 4+1, 5 y 6 moléculas de agua. Para los hidratos de 4 y 6 moléculas de agua, se ha barrido la distancia Na-O desde 1.8 Å hasta 6.0 Å y para el hidrato de 4+1, se ha barrido la distancia Na-O de segunda capa desde 3.5 Å hasta 6.5 Å. Para el hidrato de 5 moléculas de agua se ha tenido en cuenta que existen dos tipos de moléculas de agua: cuatro moléculas equivalentes correspondientes a la región de base tetragonal y una quinta molécula diferente al resto correspondiente a la punta de la pirámide. Para ambos tipos se ha barrido la distancia Na-O desde 1.8 Å hasta 6.0 Å.
3. Para los hidratos de 4, 4+1, 5 y 6 moléculas de agua, se realizaron barridos similares a los del punto anterior considerando las nueve orientaciones de la molécula de agua.
4. A pesar de haber llegado a un mínimo cuántico optimizado de  $\text{Na}^+$  con dos capas de solvatación, no se ha considerado ningún punto procedente de tal estructura dado que los puntos cuánticos considerados en la SEP proporcionan la información adecuada como para que no sean necesarias estas estructuras.
5. Se han considerado algunas estructuras siguiendo los modos normales de vibración de los hidratos de 4, 5 y 6 moléculas de agua que cumplen el criterio energético de este punto.

6. Teniendo en cuenta el hidrato de 6 moléculas de agua, se han añadido además puntos construidos modificando simultáneamente las distancias Na–O desde 1.8 Å hasta 6.0 Å.

### **Potasio**

1. Debido a que la dificultad en la construcción de la SEP va siendo cada vez mayor a medida que descendemos en el grupo debido al aumento progresivo del carácter desestructurante de los iones, debemos ir simplificando el criterio de selección de puntos. Para este catión, se ha tenido en cuenta únicamente el mínimo cuántico de 7 moléculas de agua.
2. Se han realizado dos tipos de muestreos de distancias para dicho hidrato teniendo en cuenta que existen dos tipos de moléculas de agua: cuatro moléculas equivalentes correspondientes a la región de base tetragonal y tres correspondientes a la región de base trigonal. Para ambas, se ha barrido la distancia K–O desde 1.8 Å hasta 6.0 Å.
3. Para el hidrato de 7 moléculas de agua, se realizaron barridos similares a los del punto anterior considerando las nueve orientaciones de la molécula de agua.
4. A partir de las estructuras optimizadas del catión con dos capas de hidratación, es decir, a partir del hidrato de 6+12 moléculas de agua, se han construido estructuras con la primera capa de hidratación más dos, tres y cuatro moléculas de agua en segunda capa que puedan ser representativas de la disolución. Se ha partido de este hidrato porque es el único que se ha podido optimizar con dos capas de hidratación.
5. Para este catión, no se ha tenido en cuenta ninguna estructura procedente de los modos normales de vibración.
6. Teniendo en cuenta el hidrato de 7 moléculas de agua, se han añadido además puntos construidos modificando simultáneamente las distancias K–O desde 1.8 Å hasta 6.0 Å.

### Rubidio

1. Debido a las dificultades asociadas a este catión, solamente se ha podido construir el potencial de interacción partiendo de los mínimos cuánticos de 2 y 4+2 moléculas de agua.
2. Se han realizado diversos muestreos de distancias para dichos hidratos barriendo la distancia Rb-O. Para el hidrato de 2 se ha barrido la distancia Rb-O desde 2.2 Å hasta 6.0 Å y para el hidrato de 4+2, se ha barrido la distancia Rb-O de segunda capa desde 4.0 Å hasta 6.0 Å.
3. Para ambos hidratos, se realizaron barridos similares a los del punto anterior considerando las nueve orientaciones de la molécula de agua.
4. Debido a que no se ha llegado a optimizar ningún hidrato de  $\text{Rb}^+$  con dos capas de solvatación, no se ha podido considerar ningún punto procedente de tal estructura.
5. Siguiendo los modos normales de vibración del hidrato de 2 moléculas de agua, se han tenido en cuenta algunas estructuras considerando el criterio energético propio de este apartado.
6. Teniendo en cuenta el hidrato de 2 moléculas de agua, se han añadido puntos construidos modificando simultáneamente las distancias Rb-O desde 2.2 Å hasta 6.0 Å.

### Cesio

1. Se han tenido en cuenta los mínimos cuánticos de 8 (tanto el mínimo con simetría  $C_4$  como el de simetría  $D_4$ ) y 9 moléculas de agua.
2. Se han realizado diversos muestreos de distancias para los hidratos de 8 moléculas de agua ( $C_4$  y  $D_4$ ) barriendo la distancia Cs-O desde 2.0 Å hasta 6.5 Å. Para el hidrato de 9 moléculas de agua no se ha realizado ningún barrido de distancia puesto que ya disponemos de una amplia información con los dos hidratos considerados. El hecho de introducir más puntos afecta a la buena calidad del ajuste logrado introduciendo únicamente puntos de muestreos procedentes de hidratos de 8 moléculas de agua.

3. Para los dos hidratos de 8 moléculas de agua, se realizaron barridos similares a los del punto anterior considerando las nueve orientaciones de la molécula de agua.
4. Debido a que no se ha llegado a optimizar ningún hidrato de  $\text{Cs}^+$  con dos capas de solvatación, no se ha podido considerar ningún punto procedente de tal estructura.
5. Para este catión, no se ha tenido en cuenta ninguna estructura procedente de los modos normales de vibración.
6. Teniendo en cuenta los dos hidratos de 8 moléculas de agua, se han añadido además puntos construidos modificando simultáneamente las distancias Cs-O desde 2.0 Å hasta 6.5 Å.

### 3.3. Ajustes

En este proceso se llevará a cabo el ajuste de las energías de interacción *ab initio* calculadas anteriormente, a una forma funcional del potencial basada en interacciones clásicas. La energía de interacción *ab initio* se calcula como la energía de formación del hidrato según la siguiente expresión:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}} - E_{\text{M}^{m+}} - nE_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.1)$$

Estas energías se ajustan a la forma funcional descrita por la ecuación 2.33.

Al igual que hemos hecho una diferenciación en la metodología para la prospección de la SEP en los dos conjuntos de cationes (lantánidos y alcalinos) vamos a tratar de igual manera el ajuste para ambos. Esto se debe al hecho de que también el procedimiento llevado a cabo en el ajuste de los potenciales de interacción ha sido distinto para los dos conjuntos.

#### 3.3.1. Ajuste de los lantánidos

Como ya se mencionó anteriormente, la metodología llevada a cabo para el desarrollo de la superficie de energía potencial cuántica de los cationes lantánidos estudiados implica varios cientos de puntos por cada catión. El número de puntos concretos tenidos en cuenta en cada ajuste junto con las desviaciones parciales y totales que proporciona cada uno de ellos se recoge

en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Número de puntos considerados en cada uno de los ajustes de los lantánidos y desviaciones totales y parciales (en kcal/mol):  $n_{tot}$  y  $\sigma_{tot}$  corresponde al número de puntos y desviación total en el ajuste,  $n_1$  y  $\sigma_1$  son el número de puntos y desviación parcial que hace referencia al intervalo de un 10% por encima del valor del mínimo y  $n_2$  y  $\sigma_2$  el número de puntos y desviación parcial del resto de puntos.

|                | La <sup>3+</sup> | Sm <sup>3+</sup> | Tb <sup>3+</sup> | Dy <sup>3+</sup> | Lu <sup>3+</sup> |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $n_{tot}$      | 1690             | 1668             | 1664             | 1775             | 1433             |
| $\sigma_{tot}$ | 1.98             | 2.62             | 3.79             | 5.01             | 3.50             |
| $n_1$          | 1127             | 1153             | 1154             | 1183             | 1043             |
| $\sigma_1$     | 1.81             | 2.40             | 510              | 2.81             | 2.66             |
| $n_2$          | 563              | 515              | 2.39             | 592              | 390              |
| $\sigma_2$     | 2.10             | 3.21             | 4.68             | 7.59             | 4.08             |

Para evitar dificultades asociadas al propio proceso de ajuste, se ha minimizado el número de parámetros a ajustar de modo que hemos procedido a fijar la constante de resorte asociada a la carga móvil (parámetro  $k_M$ ) de cada uno de los cationes. La ecuación que relaciona dicho parámetro con la carga móvil viene dada por  $k_M = q_M^2 / \alpha$ , así, sabiendo el valor de la polarizabilidad podemos fijar el valor de  $k_M$ . La polarizabilidad de un ión es la capacidad que tiene su nube electrónica a ser deformada en presencia de un campo eléctrico externo, y generalmente se obtiene de la refractividad molar,  $R_\infty$  relacionada como  $\alpha = (3/4\pi N_A) R_\infty$ . Si analizamos los valores de  $R_\infty$  que la bibliografía aporta, existen diferencias notables entre los distintos autores.<sup>14</sup> Por ello, nuestro valor de  $k_M$  no se ha obtenido desde valores experimentales, si no que se ha fijado a un valor previamente obtenido por nosotros en ajustes anteriores y siguiendo una secuencia lógica dentro de la serie lantánida, que además, es inversa a la que siguen los alcalinos. Los parámetros para cada uno de los potenciales ajustados están recogidos en la Tabla 3.3.

Se ha calculado la desviación estándar total para cada ajuste y la desviación estándar parcial dependiendo del valor de la energía:  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , que corresponde a las desviaciones estándares calculadas para aquellos puntos cuya energía (en kcal/mol) se encuentra en los intervalos de un 10% por encima del valor del mínimo para  $\sigma_1$ , y el resto para  $\sigma_2$ , es decir,  $E_{min} \leq E \leq (E_{min} +$

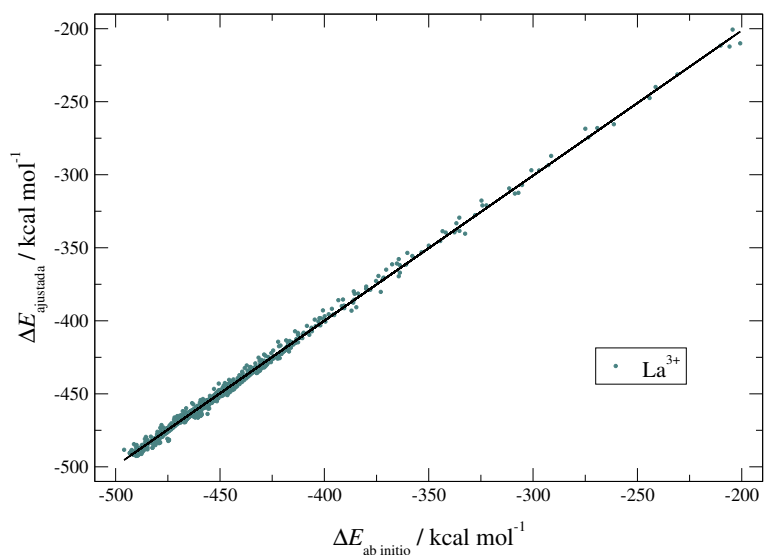
**Tabla 3.3** *Parámetros ajustados para los lantánidos (en u.a.).*

|                                 | <b>La<sup>3+</sup></b> | <b>Sm<sup>3+</sup></b> | <b>Tb<sup>3+</sup></b> | <b>Dy<sup>3+</sup></b> | <b>Lu<sup>3+</sup></b> |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b><math>Z_M</math></b>         | 4                      | 4                      | 4                      | 4                      | 4                      |
| <b><math>q_M</math></b>         | -1                     | -1                     | -1                     | -1                     | -1                     |
| <b><math>k_M</math></b>         | 1.01107                | 1.09412                | 1.10619                | 1.11013                | 1.12522                |
| <b><math>\lambda'_M</math></b>  | 0.75010                | 0.63250                | 0.38170                | 0.59486                | 0.54790                |
| <b><math>A_{MO}</math></b>      | 60.04400               | 82.63505               | 134.22252              | 122.47252              | 253.49280              |
| <b><math>\alpha_{MO}</math></b> | 1.32059                | 1.39901                | 1.60958                | 1.58631                | 1.78930                |
| <b><math>B_{MO}</math></b>      | -10.36074              | -18.91077              | -17.72990              | -17.99454              | -56.92027              |
| <b><math>\beta_{MO}</math></b>  | 0.99410                | 1.11357                | 1.21038                | 1.20578                | 1.49098                |
| <b><math>C_{MH}</math></b>      | 41.50598               | 17.76972               | 19.07320               | 18.94959               | 103.56302              |
| <b><math>\gamma_{MH}</math></b> | 2.65323                | 3.31665                | 4.83046                | 4.82381                | 3.79588                |
| <b><math>D_{MH}</math></b>      | 0.00214                | 0.00115                | 0.00272                | 0.00272                | 0.00132                |
| <b><math>\delta_{MH}</math></b> | 1.83328                | 1.02947                | 0.60374                | 0.61252                | 2.29914                |

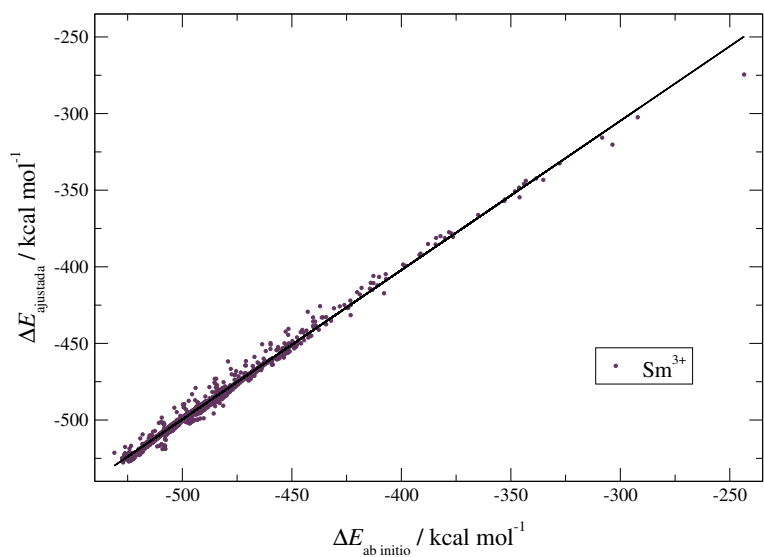
10%) y  $(E_{\min} + 10\%) \leq E \leq E_{\max}$ , respectivamente. Dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla 3.2.

En la Tabla 3.2 se pueden observar las desviaciones estándares totales, cuyos valores son en general elevados. Sin embargo, el estudio de las desviaciones parciales refleja de manera más clara el comportamiento del ajuste. Por un lado, el valor de  $\sigma_2$  refleja el comportamiento de los puntos con energías menos atractivas (o más repulsivas), los cuales son necesarios para el ajuste de los potenciales pero carecen de especial importancia debido a que la información que aportarían estos puntos durante la simulación, se ve reemplazada por las interacciones entre las propias moléculas de agua del bulk. Por otro lado, el valor de  $\sigma_1$  correspondiente a los puntos con menor energía, es decir, a los puntos más atractivos, es el dato que mejor refleja la calidad del ajuste de los potenciales desarrollados, ya que los puntos contenidos en ese rango son los mayoritariamente visitados durante la simulación.

En la Figura 3.7 puede comprobarse la calidad de los potenciales ajustados para los lantánidos.

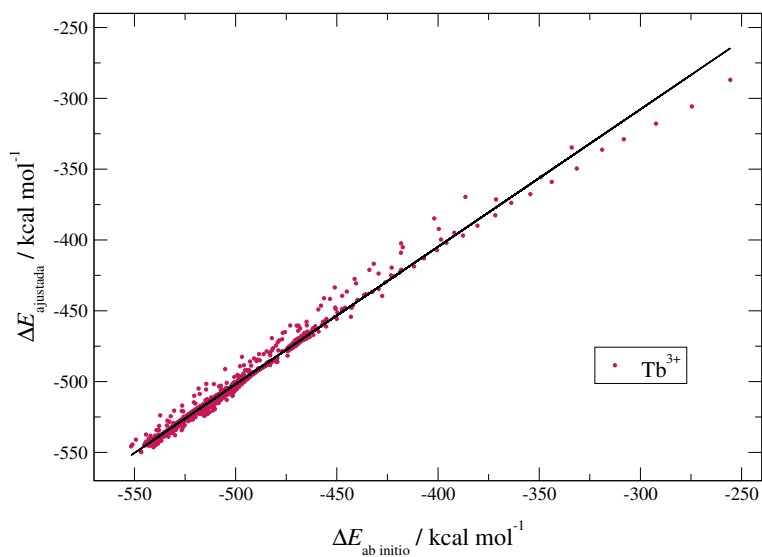
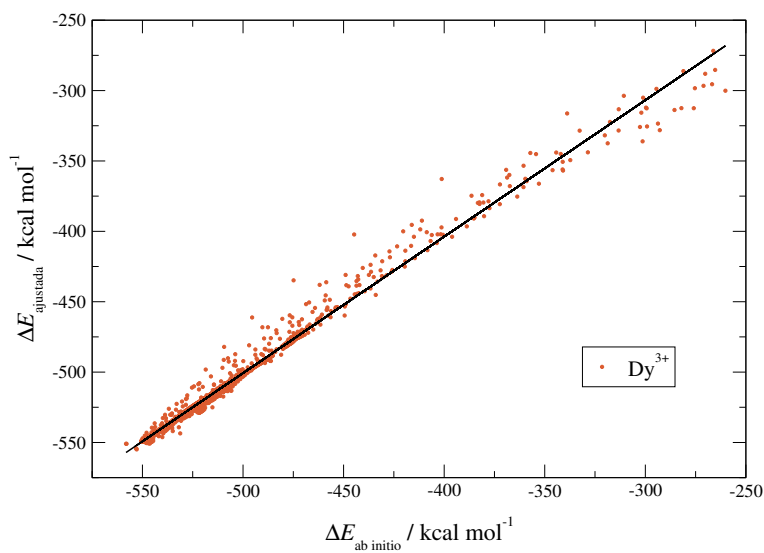


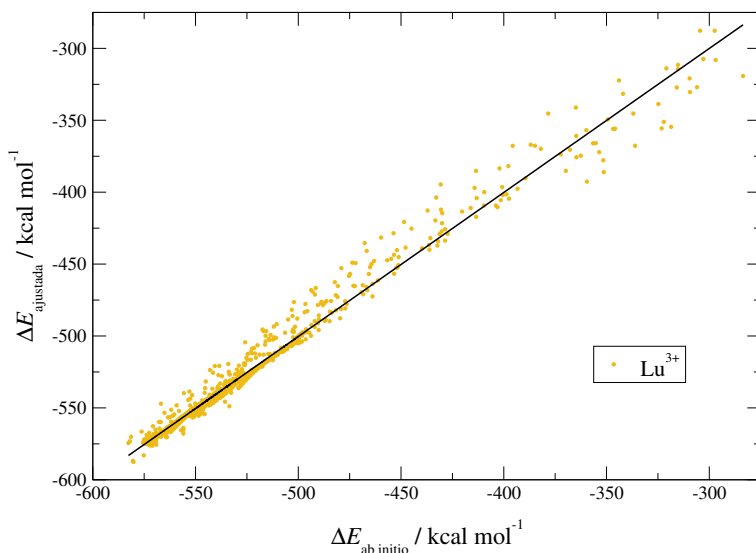
(a) Representación del ajuste para el  $\text{La}^{3+}$



(b) Representación del ajuste para el  $\text{Sm}^{3+}$



(c) Representación del ajuste para el  $\text{Tb}^{3+}$ (d) Representación del ajuste para el  $\text{Dy}^{3+}$

(e) Representación del ajuste para el  $\text{Lu}^{3+}$ 

**Figura 3.7** Representación de  $\Delta E_{\text{int}}$  *ab initio* frente a  $\Delta E_{\text{int}}$  ajustada para  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ .

### 3.3.2. Ajuste de los alcalinos

Se ha llevado a cabo una selección de estructuras haciendo uso del programa descrito en el Apéndice A. El número de puntos concretos tenidos en cuenta en cada ajuste así como las desviaciones parciales y totales que proporcionan, se recoge en la Tabla 3.4.

Debido al gran tamaño y a la baja carga que tienen estos cationes, el ajuste de los potenciales de interacción de éstos ha tenido ciertas dificultades, de modo que se ha minimizado el número de parámetros a ajustar con objeto de intentar tener más control sobre el procedimiento de ajuste. Para ello se fijaron los parámetros  $k_{\text{M}}$  de cada catión considerando el valor experimental de la polarizabilidad  $\alpha$  obtenido de la refractividad molar,  $R_{\infty}$ .<sup>14</sup> Los valores tomados para ello se presentan en la Tabla 3.5.

Se ha calculado, del mismo modo, la desviación estándar total para cada ajuste y la desviación estándar parcial dependiendo del valor de la energía:  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , que corresponde, análogamente, a puntos cuya energía (en kcal/mol) se

**Tabla 3.4** Número de puntos considerados en cada uno de los ajustes de los alcalinos y desviaciones totales y parciales (en kcal/mol):  $n_{\text{tot}}$  y  $\sigma_{\text{tot}}$  corresponde al número de puntos y desviación total en el ajuste,  $n_1$  y  $\sigma_1$  son el número de puntos y desviación parcial que hace referencia al intervalo de un 20% por encima del valor del mínimo y  $n_2$  y  $\sigma_2$  el número de puntos y desviación parcial del resto de puntos.

|                       | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Rb <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> |
|-----------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $n_{\text{tot}}$      | 545             | 911             | 240            | 242             | 218             |
| $\sigma_{\text{tot}}$ | 2.22            | 2.59            | 2.27           | 0.56            | 2.07            |
| $n_1$                 | 117             | 79              | 81             | 36              | 194             |
| $\sigma_1$            | 0.71            | 1.41            | 1.39           | 0.29            | 1.23            |
| $n_2$                 | 428             | 832             | 159            | 206             | 24              |
| $\sigma_2$            | 2.42            | 2.07            | 2.58           | 0.49            | 5.57            |

**Tabla 3.5** Valores de carga móvil  $q_M$ , refractividad molar  $R_\infty$  (en  $10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ), polarizabilidad  $\alpha$  (en  $\text{\AA}^3$ ) y constante de resorte  $k_M$  (en u.a.) para los alcalinos.

|            | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Rb <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> |
|------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $q_M$      | -1              | -1              | -2             | -2              | -2              |
| $R_\infty$ | 0.08            | 0.65            | 2.71           | 4.10            | 6.89            |
| $\alpha$   | 0.0317          | 0.2577          | 1.0742         | 1.6252          | 2.7312          |
| $k_M$      | 4.67282         | 0.57525         | 0.55189        | 0.36470         | 0.21702         |

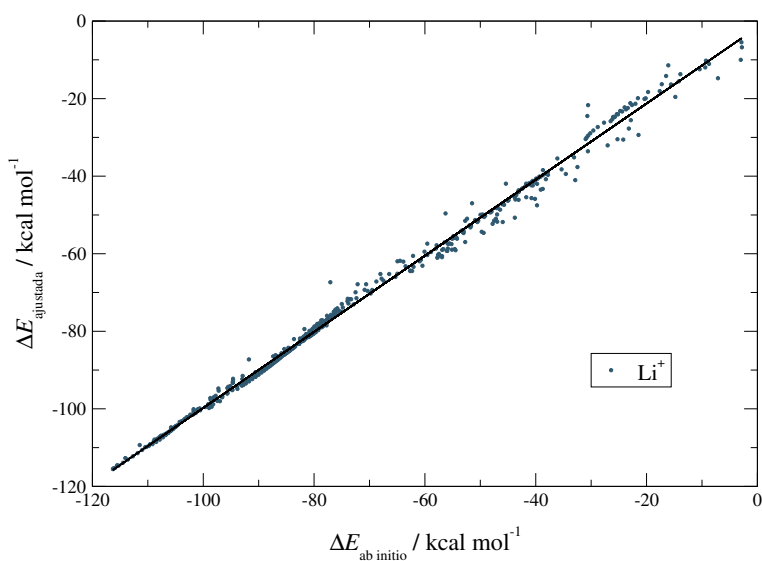
encuentra en los intervalos de un 20% por encima del valor del mínimo para  $\sigma_1$ , y el resto para  $\sigma_2$ , es decir,  $E_{\text{min}} \leq E \leq (E_{\text{min}} + 20\%)$  y  $(E_{\text{min}} + 20\%) \leq E \leq E_{\text{max}}$ , respectivamente. Dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla 3.4.

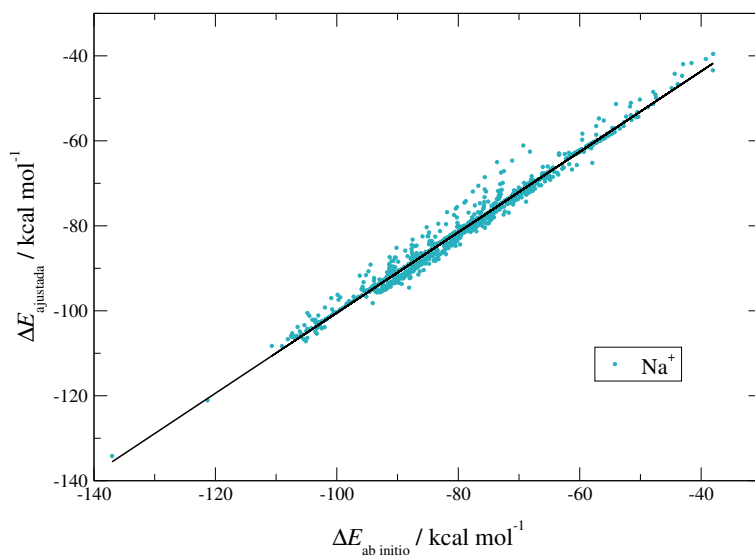
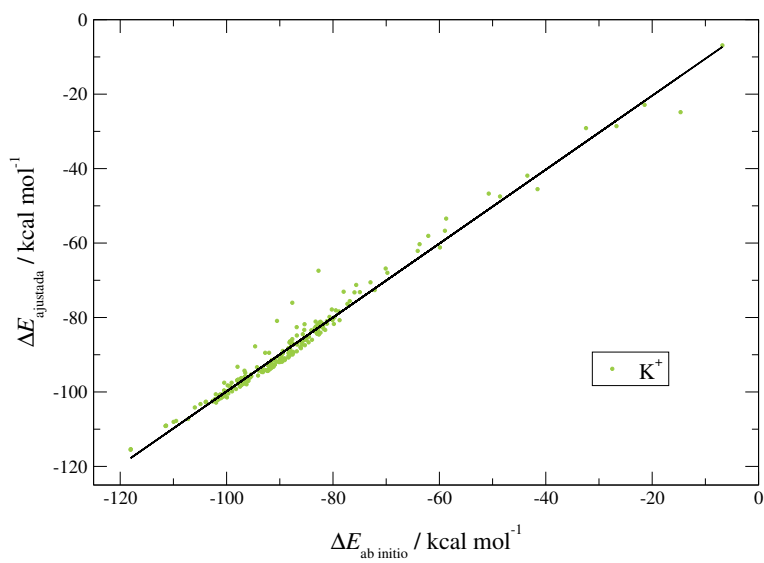
En la Tabla 3.4, se puede observar que, al igual que sucedía en el caso de los lantánidos, los valores de las desviaciones estándares totales de los alcalinos son en algunos casos elevados. De manera análoga, el valor de  $\sigma_1$  que corresponde a los puntos más atractivos, refleja el buen ajuste de los potenciales desarrollados.

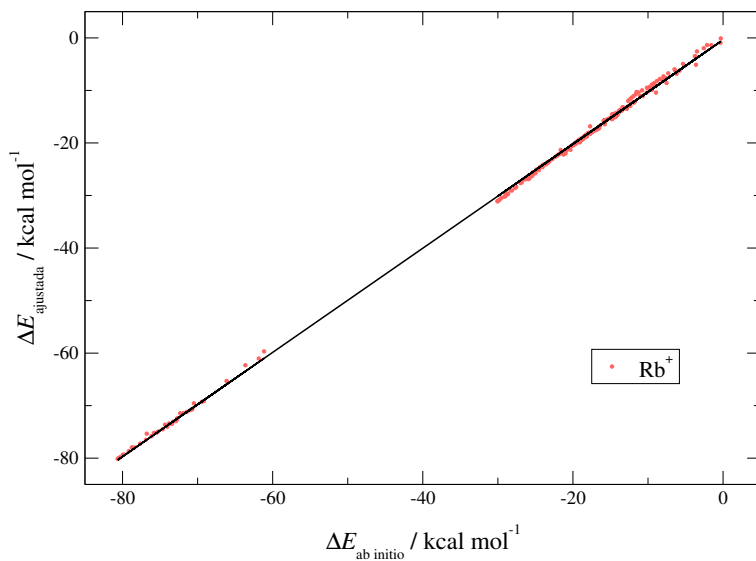
En la Figura 3.8 puede comprobarse la calidad de los potenciales ajustados para los alcalinos, cuyos parámetros están recogidos en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6** *Parámetros ajustados para los alcalinos (en u.a.).*

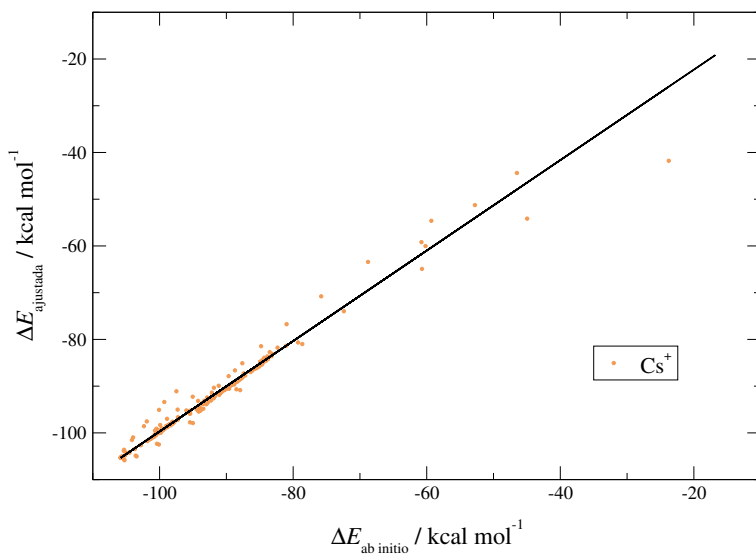
|               | $\text{Li}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Rb}^+$ | $\text{Cs}^+$ |
|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| $Z_M$         | 2             | 2             | 3            | 3             | 3             |
| $q_M$         | -1            | -1            | -2           | -2            | -2            |
| $k_M$         | 4.67282       | 0.57525       | 0.55189      | 0.36470       | 0.21702       |
| $\lambda'_M$  | 0.34015       | 0.35474       | 0.64598      | 0.66374       | 0.51569       |
| $A_{MO}$      | 15.55956      | 74.41313      | 373.22785    | 757.68150     | 763.10384     |
| $\alpha_{MO}$ | 2.21811       | 2.12113       | 1.84289      | 1.75207       | 1.65752       |
| $B_{MH}$      | -0.04278      | -0.05835      | -119.28491   | -316.28946    | -420.33923    |
| $\beta_{MO}$  | 0.44238       | 0.57907       | 1.62801      | 1.58983       | 1.55075       |
| $C_{MH}$      | 0.04045       | 70.75497      | 0.00000      | 1617.12473    | 1838.33863    |
| $\gamma_{MH}$ | 0.57524       | 3.07534       | 0.00000      | 1.02653       | 1.85637       |
| $D_{MH}$      | 0.00001       | 0.00003       | 0.00000      | -1618.22613   | -1942.10223   |
| $\delta_{MH}$ | 4.26508       | 3.03440       | 0.00000      | 1.02674       | 1.87411       |

(a) Representación del ajuste para el  $\text{Li}^+$

(b) Representación del ajuste para el  $\text{Na}^+$ (c) Representación del ajuste para el  $\text{K}^+$



(d) Representación del ajuste para el  $\text{Rb}^+$



(e) Representación del ajuste para el  $\text{Cs}^+$

**Figura 3.8** Representación de  $\Delta E_{\text{int}}$  *ab initio* frente a  $\Delta E_{\text{int}}$  ajustada para  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ .

### 3.4. Comprobación de la validez de los potenciales. Minimizaciones

El interés de la comparación de los potenciales de interacción con cálculos *ab initio*, se basa en la posibilidad de examinar la capacidad de éstos para reproducir clústers de mayor tamaño que el de los muestreados en la prospección de la SEP. Un buen potencial debe ser capaz de predecir todas las configuraciones importantes, con energías de interacción próximas a las dadas por los cálculos cuánticos, así como otras configuraciones no consideradas en el ajuste pero que sí pueden aparecer en el transcurso de la simulación. De este modo, la calidad de los ajustes desarrollados puede ser valorada mediante el cálculo de mínimos locales en la hipersuperficie de energía potencial.

Partiendo de las estructuras optimizadas cuánticamente, se han llevado a cabo cálculos a geometría fija (o *single point*), y cálculos de optimización de las diferentes geometrías haciendo uso de los nuevos potenciales. En las minimizaciones se han tenido en cuenta estructuras con diferente número de moléculas de agua tanto en primera como en segunda capa. Las minimizaciones numéricas se llevaron a cabo haciendo uso del programa MCHANG<sup>15</sup> basado en el método de Monte Carlo, desarrollado por el grupo de Cuernavaca.

Los resultados se discutirán a continuación, dividiendo su análisis en estructural y energético.

#### 3.4.1. Análisis estructural

Se ha llevado a cabo el análisis de las distancias M-O de los mínimos obtenidos para cada uno de los dos conjuntos de cationes y se han comparado los resultados cuánticos y clásicos. En las Tablas 3.8 - 3.17 de la Información Suplementaria se recogen los datos de las distancias de los clústers optimizados cuánticamente y de las obtenidas tras una optimización haciendo uso de los potenciales desarrollados para los lantánidos y los alcalinos.

A la hora de reproducir las estructuras cuánticas, existe un acuerdo lógi-

co con la metodología llevada a cabo para el desarrollo de los potenciales, de modo que al comparar los datos cuánticos y clásicos de hidratos que sí se han tenido en cuenta en el ajuste de los potenciales se puede apreciar una mayor similitud entre ambos.

Para el caso de los clústers de lantánidos, al comparar las geometrías que proporcionan las optimizaciones clásicas frente a las cuánticas para los clústers pequeños, se observa que de manera sistemática existe una diferencia más pronunciada que para los clúster con un mayor número de moléculas de agua. Así, por ejemplo, el incremento en la distancia La-O en la optimización cuántica y clásica para el hidrato con una molécula de agua es de 0.10 Å frente a los 0.05 Å que se observa en el hidrato con nueve moléculas de agua. Este hecho está relacionado con la ausencia de clústers pequeños en el ajuste de los potenciales de los lantánidos dado que estas estructuras son muy poco representativas en dichos sistemas. Incluso sin haber tenido en cuenta estructuras con un número pequeño de moléculas de agua en el desarrollo de los potenciales de interacción de los lantánidos, dichos potenciales reproducen de manera muy buena los mínimos cuánticos.

Por otro lado, a la hora de reproducir hidratos con un mayor número de moléculas de agua, los mínimos clásicos reflejan mayor semejanza con las estructuras cuánticas. De hecho, a medida que ascendemos en el número de coordinación en los clústers de lantánidos observamos un mayor acuerdo comparando ambas geometrías. Esta mejora en la comparación de geometrías cuánticas y clásicas teniendo en cuenta clústers de mayor tamaño responde al hecho de que son estructuras que sí se han tenido en cuenta en el desarrollo de los potenciales de interacción.

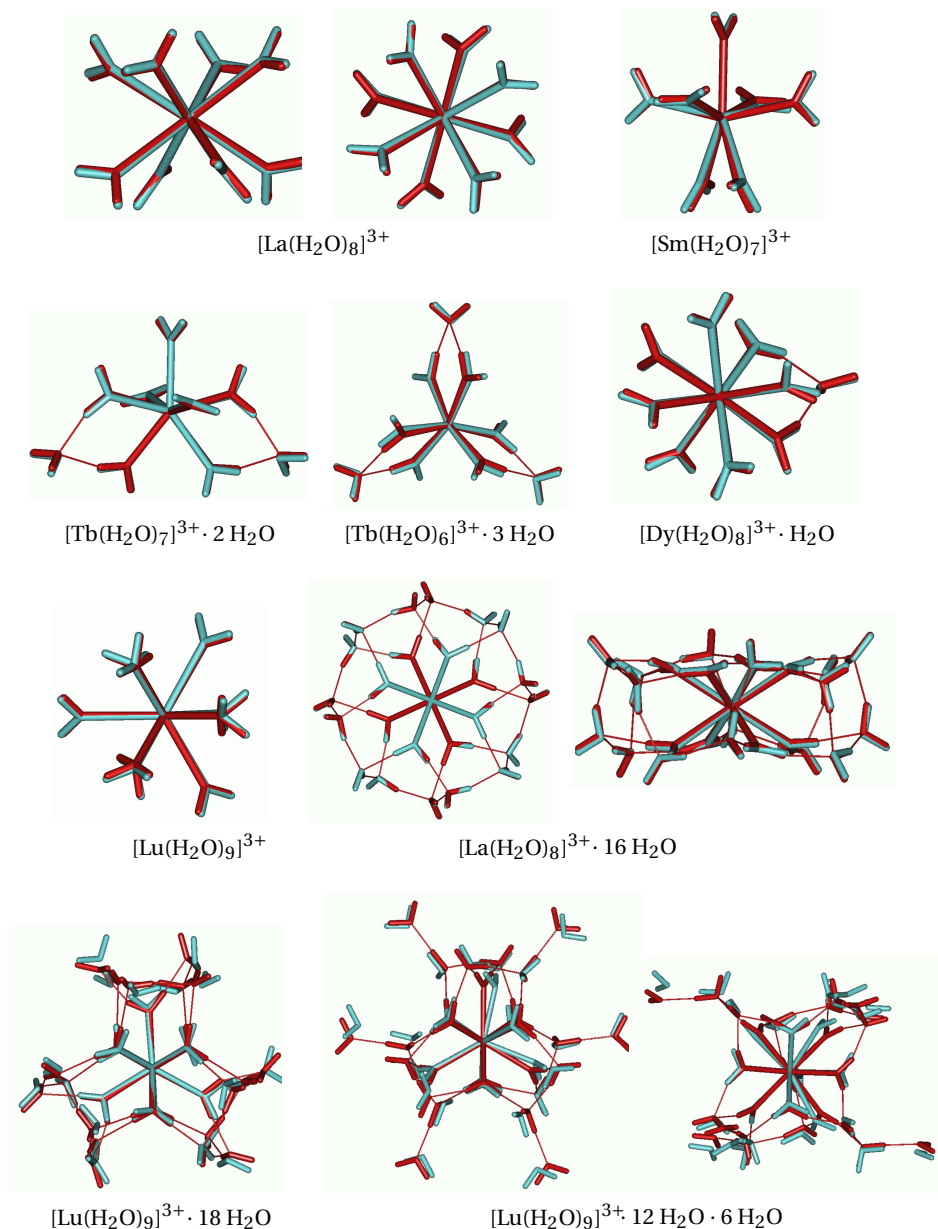
Centrándonos ahora en las minimizaciones que conciernen a los alcalinos, los datos reflejan un comportamiento análogo al de los lantánidos solamente en algunos casos. De manera general y de acuerdo con la analogía existente con los potenciales de los lantánidos, si comparamos las distancias derivadas de las optimizaciones clásicas frente a los datos cuánticos de estructuras que sí se han tenido en cuenta en el desarrollo del potencial, se aprecia una gran semejanza entre ellas. De este modo, la minimización clásica para el hidrato de  $\text{Na}^+$  con seis moléculas de agua reproduce una distancia Na-O de 2.40 Å frente a los 2.38 Å que tiene el mínimo cuántico, o una distan-



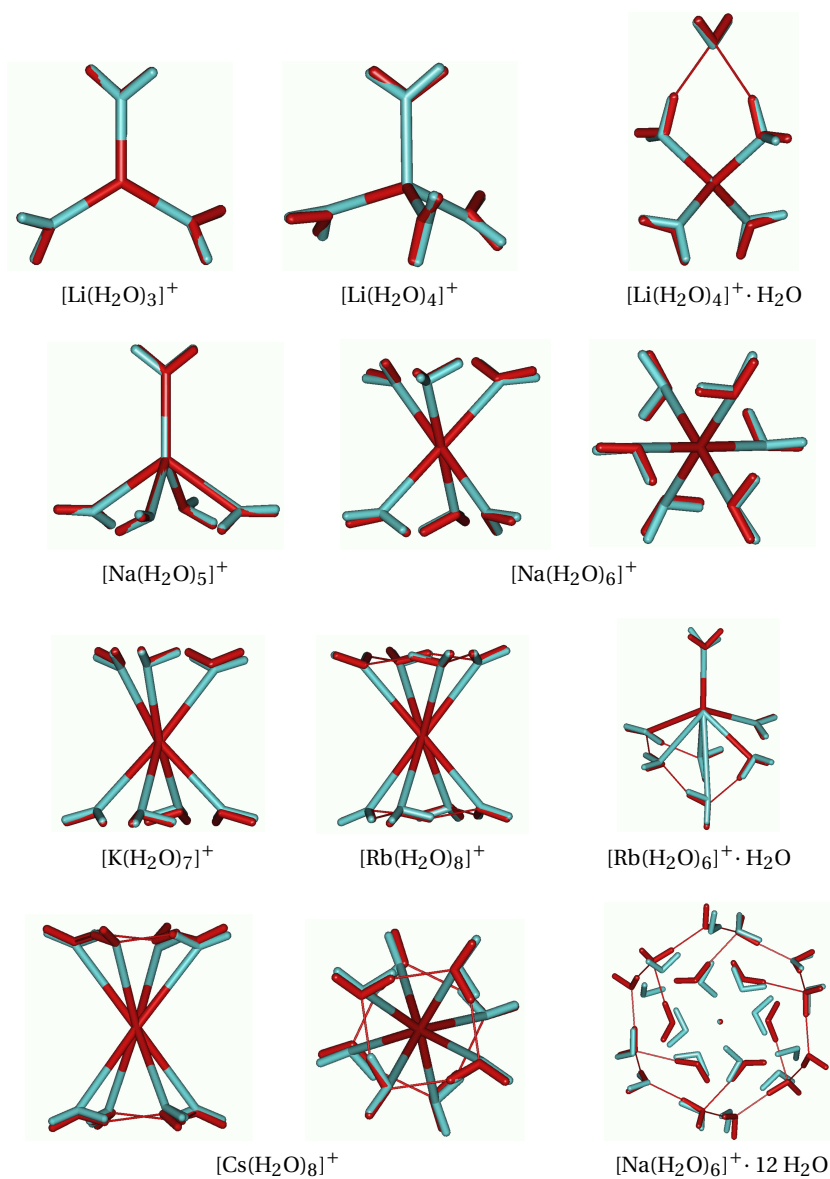
cia Li-O de 1.97 Å para el mínimo clásico con cuatro moléculas de agua frente a 1.96 Å que da el mínimo cuántico. Sin embargo, para los mínimos clásicos cuyas estructuras cuánticas no han sido tenidas en cuenta en el desarrollo de los potenciales, se observan diferencias más notables en las distancias M-O. Así, la diferencia en la distancia M-O para los mínimos clásicos y cuánticos de los clúster con una sola molécula de agua es de 2.12 y 2.20 Å para el hidrato de  $\text{Na}^+$  y de 1.77 y 1.84 Å para el hidrato de  $\text{Li}^+$ , respectivamente. Este hecho es esperable puesto que los potenciales de interacción desarrollados incluyen de forma implícita contribuciones a muchos cuerpos que no están presentes en los monómeros.

Anteriormente decíamos que a la hora de reproducir las estructuras clásicas, existe un acuerdo lógico con la metodología llevada a cabo para el desarrollo de los potenciales, de modo que al observar los datos cuánticos y clásicos de hidratos que sí se han tenido en cuenta en el ajuste de los potenciales, se puede apreciar una mayor similitud entre ellos. Ahora bien, este hecho no es estricto en lo que se refiere a algunos alcalinos y no se cumple en todos los casos; una clara excepción es la que se da en el  $\text{Rb}^+$ . Aquí, si comparamos las distancias Rb-O de las estructuras optimizadas cuántica y clásicamente, existe una similitud bastante buena tanto en estructuras que sí se han tenido en cuenta en el ajuste como en las que no. De este modo, la distancia Rb-O para los mínimos clásico y cuántico del hidrato con una sola molécula de agua es de 2.80 y 2.81 Å, y para el hidrato con ocho moléculas de agua es de 3.01 y 3.02 Å, respectivamente. Esto puede estar asociado al hecho de haber utilizado para el desarrollo del potencial estructuras con una interacción metal-agua mucho más fuerte de la que se daría en el propio sistema, es decir, haber tenido en cuenta estructuras cuánticas con dos y cuatro moléculas de agua para ajustar un potencial que en simulación está reflejando un número de coordinación mucho más alto. Esto puede llevar a una ligera sobreestimación de la energía Rb-O, de ahí que estructuras con un número grande de moléculas de agua se ajusten tan bien incluso sin haber tenido en cuenta dichas estructuras en el desarrollo del potencial.

En las Figuras 3.9 y 3.10 se muestra la comparación estructural de algunos ejemplos de clúster de lantánidos y alcalinos optimizados cuántica y clásicamente. En ellas se observa que no sólo las distancias M-O se reproducen adecuadamente sino también la orientación relativa de las moléculas de agua en



**Figura 3.9** Comparación de algunas geometrías de los lantánidos obtenidas a nivel M06 (QM) y con los potenciales (MC).



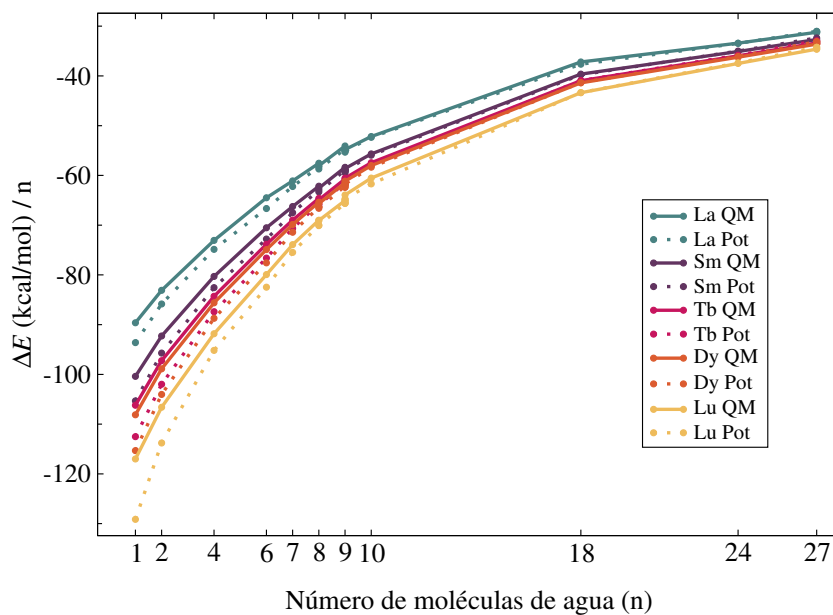
**Figura 3.10** Comparación de algunas geometrías de los alcalinos obtenidas a nivel M06-2X (QM) y con los potenciales (MC).

cada clúster.

### 3.4.2. Análisis energético

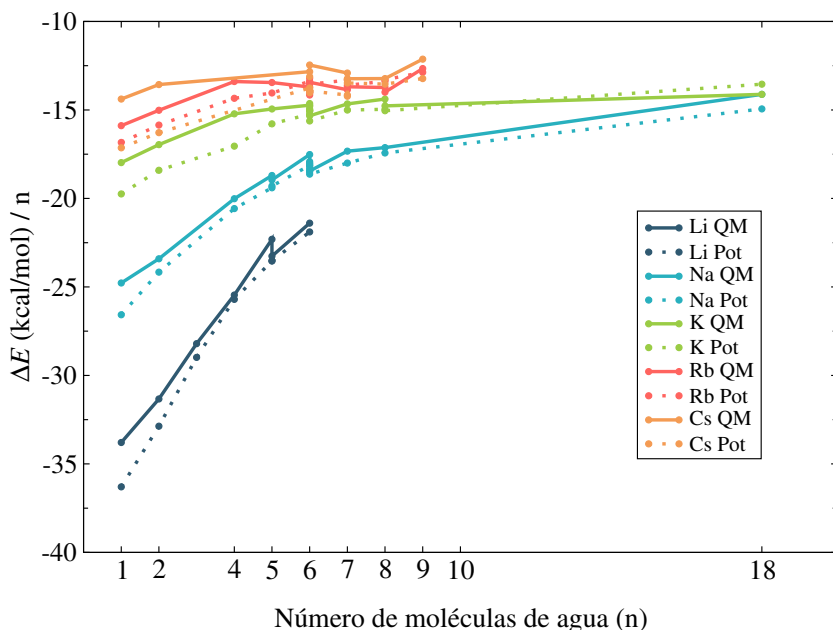
Por último, se ha realizado un análisis de la energía de interacción de cada uno de los hidratos considerados. En las Tablas 3.18 - 3.27 de la Información Suplementaria, se recogen los datos de las energías de los clústers optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales con el potencial y energías optimizadas haciendo uso de los potenciales para los lantánidos y los alcalinos.

En las Figuras 3.11 y 3.12 puede verse la energía de interacción por número de moléculas de agua para lantánidos y alcalinos.



**Figura 3.11** Representación de la energía de interacción de cada mínimo de los lantánidos (Tablas 3.18 - 3.22) dividida por el número de moléculas de agua existentes en cada agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.

Tanto en el caso de los lantánidos como en el de los alcalinos, las energías obtenidas con los potenciales reflejan un muy buen acuerdo frente a sus



**Figura 3.12** Representación de la energía de interacción de cada mínimo de los alcalinos (Tablas 3.23 - 3.27) dividida por el número de moléculas de agua existentes en cada agregado frente a ese mismo número de moléculas de agua.

correspondientes energías cuánticas. De manera general, existe una mayor similitud de datos energéticos a medida que vamos aumentando en número de moléculas de agua, llegando incluso a reproducir correctamente las energías dadas por clúster con dos capas de solvatación.

Por un lado, a pesar de existir una ligera sobreestimación en ciertas estructuras, se observa una muy buena estimación de las energías de interacción cuánticas. Esta sobreestimación de energía corresponde a estructuras con un número pequeño de moléculas de agua tales como hidratos con  $n=1,2$  y 4 para los lantánidos o  $n=1$  y 2 para los alcalinos. Dichas estructuras son poco representativas de estos sistemas en disolución acuosa, por tanto, esta pequeña disparidad no afecta a la buena calidad de los potenciales desarrollados. A pesar de ello, las energías obtenidas con los potenciales para este tipo de hidratos, reflejan de manera adecuada un buen acuerdo con energías cuánticas correspondientes.

Por otro lado, es interesante estudiar el orden de estabilidad energética para hidratos diferentes con un mismo número de moléculas de agua. Se observa que el orden de estabilidad de los clúster optimizados clásicamente frente a los cuánticos se mantiene solamente en algunos casos. En los lantánidos por ejemplo, para la serie de 9, 8+1, 7+2, y 6+3, la estabilidad energética de los clúster optimizados con el potencial sigue el mismo orden de estabilidad que los cuánticos solamente para los hidratos de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ . Sin embargo, el orden de estabilidad relativo en los alcalinos no se mantiene en ningún caso. Este hecho no es ni mucho menos sorprendente ya que no ha habido una metodología común en el desarrollo de los potenciales de interacción de dichos metales en lo que a número de coordinación de moléculas de agua se refiere.

### 3.5. Bibliografía

1. Curtiss, L. A.; Halley, J. W.; Hautman, J.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2319–2327.
2. Pappalardo, R. R.; Martínez, J. M.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11748–11754.
3. Martínez, J. M.; Hernández-Cobos, J.; Saint-Martin, H.; Pappalardo, R. R.; Ortega-Blake, I.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2339–2347.
4. Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1538–1548.
5. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; Wiley, 1997.
6. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
7. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
8. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1445–1455.
9. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3175–3184.
10. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; den Auwer, C.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *22*, 3811–3815.

11. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214104(1)–214104(11).
12. Galbis, E. Microsolvatación de cationes en disolución. Desarrollo del modelo de Ión Hidratado Intercambiable y su aplicación a la química de cationes radiactivos. Ph.D. thesis, Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, 2010.
13. Altschuler, E. L.; Pérez-Garrido, A. *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 16705(1)–16705(6).
14. Marcus, Y. *Ion Properties*; Marcel Dekker, Inc. New York, 1997.
15. Código disponible por petición a [jorge@fis.unam.mx](mailto:jorge@fis.unam.mx).











### 3.6. Información suplementaria

La prospección cuántica de las superficies de energía potencial para los alcalinos se llevaron a cabo partiendo de las optimizaciones cuánticas de los distintos iones hidratados  $[M(H_2O)_n]^{m+}$  para cada uno de los cationes alcalinos. Los mínimos optimizados cuánticamente a los que se ha llegado se señalan en la siguiente Tabla.

**Tabla 3.7** Clústers de los metales alcalinos optimizados cuánticamente.

|   | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Rb <sup>+</sup> | Cs <sup>+</sup> |
|---|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|    | ✓               | ✓               | ✓              | ✗               | ✗               |
|    | ✗               | ✗               | ✗              | ✓               | ✓               |
|    | ✓               | ✗               | ✓              | ✗               | ✗               |
|    | ✓               | ✓               | ✓              | ✓               | ✗               |
|  | ✗               | ✗               | ✓              | ✓               | ✗               |
|  | ✓               | ✓               | ✓              | ✓               | ✗               |
|  | ✓               | ✓               | ✓              | ✓               | ✗               |
|  | ✗               | ✗               | ✗              | ✓               | ✗               |
|  | ✗               | ✓               | ✓              | ✓               | ✗               |
|  | ✗               | ✓               | ✓              | ✓               | ✓               |



|   | <b>Li<sup>+</sup></b> | <b>Na<sup>+</sup></b> | <b>K<sup>+</sup></b> | <b>Rb<sup>+</sup></b> | <b>Cs<sup>+</sup></b> |
|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
|    | ✗                     | ✓                     | ✓                    | ✓                     | ✓                     |
|    | ✗                     | ✓                     | ✓                    | ✓                     | ✓                     |
|    | ✓                     | ✓                     | ✓                    | ✓                     | ✓                     |
|    | ✗                     | ✓                     | ✓                    | ✓                     | ✓                     |
|    | ✗                     | ✗                     | ✓                    | ✓                     | ✓                     |
|   | ✗                     | ✓                     | ✓                    | ✓                     | ✗                     |
|  | ✗                     | ✗                     | ✓                    | ✓                     | ✓                     |
|  | ✗                     | ✗                     | ✗                    | ✓                     | ✓                     |
|  | ✗                     | ✗                     | ✗                    | ✓                     | ✓                     |
|  | ✗                     | ✓                     | ✓                    | ✗                     | ✗                     |

**Tabla 3.8** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $\text{La}^{3+}$ .

| Distancia promedio / Å  |                |                   |                    |                   |                    |
|---|----------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|   | g.p.           | M06               |                    | Potencial         |                    |
|   |                | La-O <sub>I</sub> | La-O <sub>II</sub> | La-O <sub>I</sub> | La-O <sub>II</sub> |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | 2.35              | -                  | 2.25              | -                  |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | 2.39              | -                  | 2.33              | -                  |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | 2.46              | -                  | 2.50              | -                  |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  | C <sub>3</sub> | 2.53              | -                  | 2.56              | -                  |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | 2.56              | -                  | 2.60              | -                  |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.56              | 4.33               | 2.59              | 4.27               |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  | S <sub>8</sub> | 2.59              | -                  | 2.63              | -                  |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.51              | 4.30               | 2.53              | 4.22               |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.55              | 4.36               | 2.58              | 4.35               |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.59              | 4.41               | 2.63              | 4.38               |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  | D <sub>3</sub> | 2.62              | -                  | 2.67              | -                  |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.62              | 4.47               | 2.67              | 4.46               |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>3</sub> | 2.47              | 4.24               | 2.50              | 4.13               |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$                           | S <sub>8</sub> | 2.56              | 4.71               | 2.60              | 4.72               |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>3</sub> | 2.58              | 4.78               | 2.64              | 4.95               |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | 2.60              | 4.71<br>*7.10      | 2.65              | 4.71<br>*7.23      |

\* Distancia La-O<sub>III</sub> en tercera esfera de coordinación.

**Tabla 3.9** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $\text{Sm}^{3+}$ .

| Distancia promedio / Å  |                |                   |                    |                   |                    |
|---|----------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|   | g.p.           | M06               |                    | Potencial         |                    |
|   |                | Sm-O <sub>I</sub> | Sm-O <sub>II</sub> | Sm-O <sub>I</sub> | Sm-O <sub>II</sub> |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | 2.24              | -                  | 2.16              | -                  |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | 2.29              | -                  | 2.25              | -                  |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | 2.36              | -                  | 2.41              | -                  |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  | T <sub>h</sub> | 2.43              | -                  | 2.46              | -                  |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | 2.46              | -                  | 2.51              | -                  |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.46              | 4.25               | 2.50              | 4.20               |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  | C <sub>4</sub> | 2.49              | -                  | 2.54              | -                  |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.41              | 4.18               | 2.45              | 4.15               |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.45              | 4.29               | 2.49              | 4.29               |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.49              | 4.33               | 2.53              | 4.32               |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | 2.53              | -                  | 2.58              | -                  |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.53              | 4.00               | 2.58              | 4.41               |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>1</sub> | 2.37              | 4.18               | 2.42              | 4.13               |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>4</sub> | 2.48              | 4.64               | 2.52              | 4.68               |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>3</sub> | 2.50              | 4.74               | 2.56              | 4.87               |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | 2.51              | 4.65<br>*7.04      | 2.57              | 4.62<br>*7.13      |

\* Distancia Sm-O<sub>III</sub> en tercera esfera de coordinación.

**Tabla 3.10** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $Tb^{3+}$ .

| Distancia promedio / Å                       |                |                   |                    |                   |                    |
|--|----------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|  | g.p.           | M06               |                    | Potencial         |                    |
|  |                | Tb-O <sub>I</sub> | Tb-O <sub>II</sub> | Tb-O <sub>I</sub> | Tb-O <sub>II</sub> |
| $[Tb(H_2O)]^{3+}$                            | C <sub>1</sub> | 2.19              | -                  | 2.13              |                    |
| $[Tb(H_2O)_2]^{3+}$                          | C <sub>1</sub> | 2.24              | -                  | 2.21              |                    |
| $[Tb(H_2O)_4]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | 2.31              | -                  | 2.36              |                    |
| $[Tb(H_2O)_6]^{3+}$                          | T <sub>h</sub> | 2.38              | -                  | 2.41              |                    |
| $[Tb(H_2O)_7]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | 2.41              | -                  | 2.45              |                    |
| $[Tb(H_2O)_7]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.41              | 4.21               | 2.44              | 4.17               |
| $[Tb(H_2O)_8]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | 2.45              | -                  | 2.49              |                    |
| $[Tb(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.36              | 4.13               | 2.39              | 4.12               |
| $[Tb(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.40              | 4.25               | 2.44              | 4.26               |
| $[Tb(H_2O)_8]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.45              | 4.30               | 2.48              | 4.30               |
| $[Tb(H_2O)_9]^{3+}$                          | D <sub>3</sub> | 2.49              | -                  | 2.53              |                    |
| $[Tb(H_2O)_9]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.49              | 4.37               | 2.53              | 4.39               |
| $[Tb(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$             | C <sub>1</sub> | 2.33              | 4.16               | 2.37              | 4.15               |
| $[Tb(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$             | C <sub>4</sub> | 2.42              | 4.61               | 2.47              | 4.65               |
| $[Tb(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$             | C <sub>3</sub> | 2.46              | 4.71               | 2.51              | 4.81               |
| $[Tb(H_2O)_9]^{3+} \cdot 12H_2O \cdot 6H_2O$ | C <sub>2</sub> | 2.47              | 4.63<br>*7.01      | 2.47              | 4.63<br>*7.01      |

\* Distancia Tb-O<sub>III</sub> en tercera esfera de coordinación.

**Tabla 3.11** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $Dy^{3+}$ .

| Distancia promedio / Å                       |                |                   |                    |                   |                    |
|--|----------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|  | g.p.           | M06               |                    | Potencial         |                    |
|  |                | Dy-O <sub>I</sub> | Dy-O <sub>II</sub> | Dy-O <sub>I</sub> | Dy-O <sub>II</sub> |
| $[Dy(H_2O)]^{3+}$                            | C <sub>1</sub> | 2.18              | -                  | 2.10              | -                  |
| $[Dy(H_2O)_2]^{3+}$                          | C <sub>1</sub> | 2.22              | -                  | 2.19              | -                  |
| $[Dy(H_2O)_4]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | 2.29              | -                  | 2.34              | -                  |
| $[Dy(H_2O)_6]^{3+}$                          | T <sub>h</sub> | 2.36              | -                  | 2.40              | -                  |
| $[Dy(H_2O)_7]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | 2.40              | -                  | 2.44              | -                  |
| $[Dy(H_2O)_7]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.39              | 4.20               | 2.44              | 4.16               |
| $[Dy(H_2O)_8]^{3+}$                          | C <sub>4</sub> | 2.44              | -                  | 2.48              | -                  |
| $[Dy(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.34              | 4.12               | 2.38              | 4.11               |
| $[Dy(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.39              | 4.24               | 2.43              | 4.25               |
| $[Dy(H_2O)_8]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.43              | 4.28               | 2.47              | 4.28               |
| $[Dy(H_2O)_9]^{3+}$                          | D <sub>3</sub> | 2.48              | -                  | 2.51              | -                  |
| $[Dy(H_2O)_9]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | 2.48              | 4.36               | 2.52              | 4.38               |
| $[Dy(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$             | C <sub>1</sub> | 2.31              | 4.15               | 2.36              | 4.14               |
| $[Dy(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$             | C <sub>4</sub> | 2.41              | 4.60               | 2.46              | 4.65               |
| $[Dy(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$             | C <sub>1</sub> | 2.44              | 4.72               | 2.50              | 4.82               |
| $[Dy(H_2O)_9]^{3+} \cdot 12H_2O \cdot 6H_2O$ | C <sub>2</sub> | 2.46              | 4.62<br>*7.00      | 2.51              | 4.57<br>*7.05      |

\* Distancia Dy-O<sub>III</sub> en tercera esfera de coordinación.

**Tabla 3.12** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $\text{Lu}^{3+}$ .

| Distancia promedio / Å  |                |                   |                    |                   |                    |
|---|----------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|   | g.p.           | M06               |                    | Potencial         |                    |
|   |                | Lu-O <sub>I</sub> | Lu-O <sub>II</sub> | Lu-O <sub>I</sub> | Lu-O <sub>II</sub> |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | 2.10              | -                  | 2.02              | -                  |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | 2.15              | -                  | 2.10              | -                  |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | 2.22              | -                  | 2.26              | -                  |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  | T <sub>h</sub> | 2.29              | -                  | 2.31              | -                  |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | 2.33              | -                  | 2.36              | -                  |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | 2.33              | 4.15               | 2.36              | 4.11               |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  | S <sub>8</sub> | 2.37              | -                  | 2.40              | -                  |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.27              | 4.05               | 2.30              | 4.05               |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | 2.32              | 4.20               | 2.35              | 4.19               |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | 2.37              | 4.24               | 2.40              | 4.23               |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | 2.43              | -                  | *2.40             | * 4.18             |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | 2.42              | 4.31               | **2.40            | ** 4.21            |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>1</sub> | 2.24              | 4.12               | 2.28              | 4.14               |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>4</sub> | 2.35              | 4.56               | 2.39              | 4.60               |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>3</sub> | 2.40              | 4.68               | 2.43              | 4.71               |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | 2.40              | 4.58<br>***6.96    | 2.39              | 4.45<br>***7.16    |

\* Evolucion a  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ \*\* Evolucion a  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \*\*\* Distancia Lu-O<sub>III</sub> en tercera esfera de coordinación

**Tabla 3.13** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $\text{Li}^+$ .

| Distancia promedio / Å  |                |                   |                    |                   |                    |
|---|----------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|   | g.p.           | M06-2X            |                    | Potencial         |                    |
|   |                | Li-O <sub>I</sub> | Li-O <sub>II</sub> | Li-O <sub>I</sub> | Li-O <sub>II</sub> |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^+$                             | C <sub>1</sub> | 1.84              | -                  | 1.77              | -                  |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$                           | C <sub>1</sub> | 1.88              | -                  | 1.83              | -                  |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$                           | C <sub>3</sub> | 1.92              | -                  | 1.90              | -                  |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                           | S <sub>4</sub> | 1.96              | -                  | 1.97              | -                  |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$                           | C <sub>2</sub> | 2.07              | -                  | 2.29              | -                  |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | C <sub>2</sub> | 1.96              | 3.76               | 1.97              | 3.63               |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | 1.96              | 3.75               | 1.96              | 3.61               |

**Tabla 3.14** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $\text{Na}^+$ .

| Distancia promedio / Å   |                  |                   |                    |                   |                    |
|--|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|  | g.p.             | M06-2X            |                    | Potencial         |                    |
|  |                  | Na-O <sub>I</sub> | Na-O <sub>II</sub> | Na-O <sub>I</sub> | Na-O <sub>II</sub> |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]^+$                              | C <sub>1</sub>   | 2.20              | -                  | 2.12              | -                  |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$                            | C <sub>1</sub>   | 2.22              | -                  | 2.19              | -                  |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                            | C <sub>1</sub>   | 2.28              | -                  | 2.28              | -                  |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$                            | C <sub>2</sub>   | 2.36              | -                  | 2.38              | -                  |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$   | C <sub>2</sub>   | 2.27              | 4.07               | 2.28              | 3.93               |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$                            | S <sub>6</sub>   | 2.38              | -                  | 2.40              | -                  |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$   | C <sub>1</sub>   | 2.37              | 4.40               | 2.38              | 4.47               |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$   | C <sub>1</sub> ' | 2.34              | 4.13               | 2.37              | 3.94               |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | D <sub>2d</sub>  | 2.26              | 4.11               | 2.28              | 3.96               |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | C <sub>2</sub>   | 2.30              | 3.41               | 2.25              | 3.11               |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                            | C <sub>1</sub>   | 2.40              | 3.58               | 2.39              | 3.17               |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | C <sub>2</sub>   | 2.38              | 3.55               | 2.42              | 3.14               |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>1</sub>   | 2.34              | 4.26               | 2.42              | 4.08               |

**Tabla 3.15** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $K^+$ .

| Distancia promedio / Å      |                  |                  |                   |                  |                   |
|-----------------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
|                             | g.p.             | M06-2X           |                   | Potencial        |                   |
|                             |                  | K-O <sub>I</sub> | K-O <sub>II</sub> | K-O <sub>I</sub> | K-O <sub>II</sub> |
| $[K(H_2O)]^+$               | C <sub>1</sub>   | 2.60             | -                 | 2.52             | -                 |
| $[K(H_2O)_2]^+$             | C <sub>4</sub>   | 2.64             | -                 | 2.56             | -                 |
| $[K(H_2O)_4]^+$             | C <sub>2</sub>   | 2.71             | -                 | 2.67             | -                 |
| $[K(H_2O)_4]^+$             | C <sub>4</sub>   | 2.73             | -                 | 2.67             | -                 |
| $[K(H_2O)_5]^+$             | C <sub>2</sub>   | 2.76             | -                 | 2.72             | -                 |
| $[K(H_2O)_4]^+ \cdot 1H_2O$ | C <sub>1</sub>   | 2.68             | 4.46              | 2.64             | 4.28              |
| $[K(H_2O)_6]^+$             | S <sub>6</sub>   | 2.77             | -                 | 2.73             | -                 |
| $[K(H_2O)_5]^+ \cdot 1H_2O$ | C <sub>1</sub>   | 2.76             | 4.68              | 2.72             | 4.82              |
| $[K(H_2O)_5]^+ \cdot 1H_2O$ | C <sub>1</sub> ' | 2.73             | 4.50              | 2.69             | 4.37              |
| $[K(H_2O)_4]^+ \cdot 2H_2O$ | D <sub>2d</sub>  | 2.66             | 4.50              | 2.64             | 4.36              |
| $[K(H_2O)_4]^+ \cdot 2H_2O$ | C <sub>2</sub>   | 2.70             | 3.77              | 2.66             | 3.44              |
| $[K(H_2O)_6]^+ \cdot 1H_2O$ | C <sub>1</sub>   | 2.79             | 3.90              | 2.75             | 3.31              |
| $[K(H_2O)_7]^+$             | C <sub>1</sub>   | 2.81             | -                 | 2.77             | -                 |
| $[K(H_2O)_7]^+$             | C <sub>1</sub> ' | 2.81             | -                 | 2.77             | -                 |
| $[K(H_2O)_6]^+ \cdot 2H_2O$ | C <sub>2</sub>   | 2.77             | 3.85              | 2.76             | 3.07              |
| $[K(H_2O)_8]^+$             | C <sub>2</sub>   | 2.85             | -                 | 2.80             | -                 |
| $[K(H_2O)_8]^+$             | D <sub>4</sub>   | 2.85             | -                 | 2.80             | -                 |



**Tabla 3.16** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $\text{Rb}^+$ .

| Distancia promedio / Å  |                  |                   |                    |                   |                    |
|---|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|   | g.p.             | M06-2X            |                    | Potencial         |                    |
|   |                  | Rb-O <sub>I</sub> | Rb-O <sub>II</sub> | Rb-O <sub>I</sub> | Rb-O <sub>II</sub> |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$                           | C <sub>1</sub>   | 2.78              | -                  | 2.74              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$                           | C <sub>s</sub>   | 2.81              | -                  | 2.80              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                           | S <sub>4</sub>   | 2.86              | -                  | 2.87              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                           | C <sub>4</sub>   | 2.92              | -                  | 2.86              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$                           | C <sub>5</sub>   | 2.96              | -                  | 2.94              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$                           | C <sub>2</sub>   | 2.93              | -                  | 2.92              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | C <sub>2</sub>   | 2.85              | 4.65               | 2.84              | 4.65               |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$                           | S <sub>6</sub>   | 2.95              | -                  | 2.94              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub>   | 2.88              | 3.93               | 2.87              | 3.80               |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | D <sub>2d</sub>  | 2.83              | 4.67               | 2.82              | 4.60               |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | C <sub>1</sub>   | 2.92              | 3.90               | 2.91              | 3.71               |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | C <sub>1</sub> ' | 2.91              | 4.67               | 2.89              | 4.59               |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                           | C <sub>1</sub>   | 2.98              | -                  | 2.99              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                           | C <sub>1</sub> ' | 2.98              | -                  | 2.99              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | C <sub>1</sub>   | 2.96              | 4.04               | 2.95              | 3.70               |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>1</sub>   | 2.91              | 3.98               | 2.89              | 3.80               |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$                           | C <sub>4</sub>   | 3.02              | -                  | 3.01              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$                           | D <sub>4</sub>   | 3.02              | -                  | 3.01              | -                  |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_9]^+$                           | C <sub>1</sub>   | 3.01              | -                  | 3.09              | -                  |

**Tabla 3.17** Geometrías de los hidratos optimizados cuántica y clásicamente haciendo uso del potencial para el  $\text{Cs}^+$ .

| Distancia promedio / Å  |                  |                   |                    |                   |                    |
|---|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|   | g.p.             | M06-2X            |                    | Potencial         |                    |
|   |                  | Cs-O <sub>I</sub> | Cs-O <sub>II</sub> | Cs-O <sub>I</sub> | Cs-O <sub>II</sub> |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})]^+$                             | C <sub>1</sub>   | 2.95              | -                  | 2.77              | -                  |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$                           | C <sub>2</sub>   | 2.98              | -                  | 2.76              | -                  |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$                           | S <sub>6</sub>   | 3.14              | -                  | 2.99              | -                  |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$                           | C <sub>1</sub>   | 3.16              | -                  | 3.10              | -                  |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub>   | 3.07              | 4.11               | 2.91              | 3.91               |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | D <sub>2d</sub>  | 3.01              | 4.85               | 2.81              | 4.65               |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>1</sub> ' | 3.09              | 4.85               | 2.91              | 4.65               |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                           | C <sub>1</sub>   | 3.17              | -                  | 3.07              | -                  |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                           | C <sub>1</sub> ' | 3.17              | -                  | 3.07              | -                  |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>1</sub>   | 3.15              | 4.18               | 3.11              | 3.91               |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>1</sub>   | 3.10              | 4.12               | 2.99              | 3.83               |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$                           | C <sub>4</sub>   | 3.20              | -                  | 3.12              | -                  |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$                           | D <sub>4</sub>   | 3.20              | -                  | 3.12              | -                  |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_9]^+$                           | C <sub>1</sub>   | 3.20              | -                  | 3.26              | -                  |

**Tabla 3.18** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $\text{La}^{3+}$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$   |                |         |           |           |
|---|----------------|---------|-----------|-----------|
|   | g.p.           | M06     | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | -89.62  | -91.65    | -93.62    |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | -166.20 | -168.18   | -171.69   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | -292.24 | -295.44   | -299.48   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  | C <sub>3</sub> | -386.98 | -393.08   | -399.93   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | -427.78 | -430.39   | -435.63   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | -460.46 | -460.20   | -466.20   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  | S <sub>8</sub> | -464.45 | -464.44   | -469.66   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -486.76 | -484.74   | -492.50   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -492.19 | -489.62   | -495.83   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | -494.27 | -492.08   | -497.99   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  | D <sub>3</sub> | -493.21 | -490.72   | -496.33   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | -521.87 | -517.22   | -523.53   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>3</sub> | -669.47 | -657.78   | -677.56   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$                           | S <sub>8</sub> | -802.05 | -790.66   | -802.92   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>3</sub> | -842.89 | -809.57   | -837.78   |
| $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | -844.86 | -824.95   | -838.63   |

**Tabla 3.19** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $\text{Sm}^{3+}$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$   |                |         |           |           |
|---|----------------|---------|-----------|-----------|
|   | g.p.           | M06     | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | -100.40 | -103.40   | -105.33   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | -184.56 | -187.58   | -191.43   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | -321.27 | -324.89   | -330.23   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  | T <sub>h</sub> | -423.16 | -431.57   | -436.81   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | -463.79 | -466.22   | -472.50   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | -497.32 | -496.28   | -503.45   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  | C <sub>4</sub> | -500.45 | -500.27   | -506.54   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -525.39 | -522.38   | -530.33   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -530.22 | -525.67   | -533.36   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | -531.01 | -527.91   | -535.09   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | -527.51 | -525.08   | -531.75   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$                             | C <sub>1</sub> | -556.74 | -551.72   | -559.28   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>1</sub> | -713.49 | -699.64   | -715.86   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>4</sub> | -842.32 | -826.39   | -840.00   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>3</sub> | -881.67 | -844.76   | -874.89   |
| $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | -882.27 | -858.18   | -873.74   |

**Tabla 3.20** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $Tb^{3+}$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$          |                |         |           |           |
|--|----------------|---------|-----------|-----------|
|  | g.p.           | M06     | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[Tb(H_2O)]^{3+}$                            | C <sub>1</sub> | -106.20 | -110.78   | -112.51   |
| $[Tb(H_2O)_2]^{3+}$                          | C <sub>1</sub> | -194.48 | -199.94   | -203.97   |
| $[Tb(H_2O)_4]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | -337.22 | -343.33   | -349.61   |
| $[Tb(H_2O)_6]^{3+}$                          | T <sub>h</sub> | -443.05 | -454.21   | -459.70   |
| $[Tb(H_2O)_7]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | -482.91 | -488.34   | -494.63   |
| $[Tb(H_2O)_7]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | -516.89 | -518.36   | -525.61   |
| $[Tb(H_2O)_8]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | -519.25 | -521.83   | -527.80   |
| $[Tb(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$              | C <sub>1</sub> | -546.52 | -544.79   | -553.05   |
| $[Tb(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$              | C <sub>1</sub> | -550.39 | -547.48   | -555.56   |
| $[Tb(H_2O)_8]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | -550.15 | -549.25   | -556.36   |
| $[Tb(H_2O)_9]^{3+}$                          | D <sub>3</sub> | -545.00 | -544.69   | -550.86   |
| $[Tb(H_2O)_9]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | -574.52 | -571.30   | -578.58   |
| $[Tb(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$             | C <sub>1</sub> | -737.35 | -720.67   | -737.03   |
| $[Tb(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$             | C <sub>4</sub> | -863.16 | -846.35   | -860.13   |
| $[Tb(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$             | C <sub>3</sub> | -901.18 | -863.66   | -888.86   |
| $[Tb(H_2O)_9]^{3+} \cdot 12H_2O \cdot 6H_2O$ | C <sub>2</sub> | -901.20 | -876.19   | -891.58   |

**Tabla 3.21** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $Dy^{3+}$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$          |                |         |           |           |
|--|----------------|---------|-----------|-----------|
|  | g.p.           | M06     | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[Dy(H_2O)]^{3+}$                            | C <sub>1</sub> | -108.12 | -113.25   | -115.33   |
| $[Dy(H_2O)_2]^{3+}$                          | C <sub>1</sub> | -197.75 | -203.69   | -208.60   |
| $[Dy(H_2O)_4]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | -342.49 | -348.55   | -354.88   |
| $[Dy(H_2O)_6]^{3+}$                          | T <sub>h</sub> | -449.50 | -459.81   | -465.45   |
| $[Dy(H_2O)_7]^{3+}$                          | C <sub>2</sub> | -489.06 | -493.56   | -500.03   |
| $[Dy(H_2O)_7]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | -523.19 | -523.67   | -531.16   |
| $[Dy(H_2O)_8]^{3+}$                          | C <sub>4</sub> | -525.24 | -526.71   | -532.95   |
| $[Dy(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3H_2O$              | C <sub>1</sub> | -553.41 | -550.81   | -559.21   |
| $[Dy(H_2O)_7]^{3+} \cdot 2H_2O$              | C <sub>1</sub> | -556.87 | -552.85   | -561.20   |
| $[Dy(H_2O)_8]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | -556.25 | -554.25   | -561.63   |
| $[Dy(H_2O)_9]^{3+}$                          | D <sub>3</sub> | -550.55 | -549.14   | -555.60   |
| $[Dy(H_2O)_9]^{3+} \cdot 1H_2O$              | C <sub>1</sub> | -580.17 | -575.83   | -583.48   |
| $[Dy(H_2O)_6]^{3+} \cdot 12H_2O$             | C <sub>1</sub> | -745.03 | -727.79   | -744.23   |
| $[Dy(H_2O)_8]^{3+} \cdot 16H_2O$             | C <sub>4</sub> | -869.76 | -851.88   | -865.94   |
| $[Dy(H_2O)_9]^{3+} \cdot 18H_2O$             | C <sub>1</sub> | -907.37 | -868.84   | -894.33   |
| $[Dy(H_2O)_9]^{3+} \cdot 12H_2O \cdot 6H_2O$ | C <sub>2</sub> | -907.22 | -880.93   | -896.87   |

**Tabla 3.22** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $\text{Lu}^{3+}$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$   |                |         |           |           |
|---|----------------|---------|-----------|-----------|
|   | g.p.           | M06     | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | -117.01 | -126.93   | -129.76   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  | C <sub>1</sub> | -213.22 | -227.22   | -230.81   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | -367.32 | -379.63   | -386.09   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  | T <sub>h</sub> | -479.64 | -493.95   | -499.35   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | -517.40 | -524.36   | -530.31   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -552.15 | -554.67   | -561.81   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  | S <sub>8</sub> | -552.47 | -554.35   | -559.86   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -585.43 | -585.67   | -593.73   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -586.60 | -583.85   | -592.15   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -583.91 | -581.95   | -588.95   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  | C <sub>2</sub> | -575.41 | -571.56   | -587.65   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$                            | C <sub>1</sub> | -605.41 | -598.50   | -616.25   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>1</sub> | -780.68 | -764.32   | -780.22   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>4</sub> | -899.94 | -880.50   | -893.76   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$                           | C <sub>3</sub> | -934.62 | -892.94   | -915.66   |
| $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | -934.02 | -903.04   | -925.89   |

**Tabla 3.23** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $\text{Li}^+$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$                             |                |         |           |           |
|---|----------------|---------|-----------|-----------|
|   | g.p.           | M06-2X  | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^+$                             | C <sub>1</sub> | -33.79  | -35.35    | -36.29    |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$                           | C <sub>1</sub> | -62.66  | -64.45    | -65.74    |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$                           | C <sub>3</sub> | -84.62  | -85.72    | -86.94    |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                           | S <sub>4</sub> | -101.83 | -101.40   | -102.81   |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$                           | C <sub>2</sub> | -111.55 | -109.80   | -117.65   |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | -116.29 | -115.52   | -117.66   |
| $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | C <sub>2</sub> | -128.37 | -128.29   | -131.35   |

**Tabla 3.24** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $\text{Na}^+$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$  |                  |         |           |           |
|--|------------------|---------|-----------|-----------|
|  | g.p.             | M06-2X  | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]^+$  | C <sub>1</sub>   | -24.78  | -26.10    | -26.57    |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  | C <sub>1</sub>   | -46.82  | -47.65    | -48.33    |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  | C <sub>1</sub>   | -80.07  | -81.71    | -82.28    |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  | C <sub>2</sub>   | -93.52  | -95.52    | -96.98    |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$                     | C <sub>2</sub>   | -94.77  | -95.33    | -96.47    |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  | S <sub>6</sub>   | -107.52 | -105.89   | -108.44   |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 HB)              | C <sub>1</sub>   | -105.12 | -107.18   | -108.83   |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 HB)              | C <sub>1</sub> ' | -108.08 | -106.69   | -110.88   |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D <sub>2d</sub> ) | D <sub>2d</sub>  | -109.05 | -108.30   | -109.94   |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C <sub>2</sub> )  | C <sub>2</sub>   | -110.71 | -108.26   | -111.76   |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$  | C <sub>1</sub>   | -121.31 | -121.08   | -126.01   |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                    | C <sub>2</sub>   | -137.02 | -134.19   | -139.43   |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                   | C <sub>1</sub>   | -254.12 | -237.69   | -268.93   |



**Tabla 3.25** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $K^+$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$ |                  |         |           |           |
|-------------------------------------|------------------|---------|-----------|-----------|
|                                     | g.p.             | M06-2X  | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[K(H_2O)]^+$                       | C <sub>1</sub>   | -17.98  | -19.42    | -19.74    |
| $[K(H_2O)_2]^+$                     | C <sub>2</sub>   | -33.92  | -35.69    | -36.82    |
| $[K(H_2O)_4]^+$                     | C <sub>2</sub>   | -60.88  | -62.95    | -68.18    |
| $[K(H_2O)_4]^+$                     | C <sub>4</sub>   | -64.45  | -66.73    | -68.18    |
| $[K(H_2O)_5]^+$                     | C <sub>2</sub>   | -77.36  | -79.43    | -80.74    |
| $[K(H_2O)_4]^+ \cdot 1H_2O$         | C <sub>1</sub>   | -74.74  | -76.43    | -78.94    |
| $[K(H_2O)_6]^+$                     | S <sub>6</sub>   | -89.76  | -87.39    | -90.19    |
| $[K(H_2O)_5]^+ \cdot 1H_2O$ (1p)    | C <sub>1</sub>   | -88.38  | -89.89    | -91.41    |
| $[K(H_2O)_5]^+ \cdot 1H_2O$ (2p)    | C <sub>1</sub>   | -88.78  | -88.17    | -90.25    |
| $[K(H_2O)_4]^+ \cdot 2H_2O$         | D <sub>2d</sub>  | -87.82  | -89.20    | -90.29    |
| $[K(H_2O)_4]^+ \cdot 2H_2O$         | C <sub>2</sub>   | -91.99  | -90.62    | -93.74    |
| $[K(H_2O)_6]^+ \cdot 1H_2O$         | C <sub>1</sub>   | -103.44 | -103.47   | -107.21   |
| $[K(H_2O)_7]^+$                     | C <sub>1</sub>   | -102.60 | -102.47   | -105.05   |
| $[K(H_2O)_7]^+$                     | C <sub>1</sub> ' | -102.61 | -102.48   | -105.05   |
| $[K(H_2O)_6]^+ \cdot 2H_2O$         | C <sub>2</sub>   | -118.16 | -114.21   | -120.35   |
| $[K(H_2O)_8]^+$                     | C <sub>2</sub>   | -115.08 | -117.37   | -119.72   |
| $[K(H_2O)_8]^+$                     | D <sub>4</sub>   | -115.08 | -117.35   | -119.69   |
| $[K(H_2O)_6]^+ \cdot 12H_2O$        | C <sub>1</sub>   | -228.11 | -179.95   | -243.82   |

**Tabla 3.26** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $\text{Rb}^+$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$                             |                 |         |           |           |
|---|-----------------|---------|-----------|-----------|
|   | g.p.            | M06-2X  | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})]^+$                             | $\text{C}_1$    | -15.89  | -16.66    | -16.84    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$                           | $\text{C}_s$    | -30.04  | -31.09    | -31.71    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                           | $\text{C}_4$    | -60.39  | -58.73    | -60.06    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                           | $\text{S}_4$    | -53.57  | -55.57    | -57.36    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$                           | $\text{C}_2$    | -72.06  | -69.81    | -71.26    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$                           | $\text{C}_5$    | -71.80  | -71.10    | -72.52    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | $\text{C}_2$    | -67.24  | -68.11    | -70.21    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$                           | $\text{S}_6$    | -83.80  | -76.10    | -79.25    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2$    | -85.93  | -81.03    | -83.66    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{D}_{2d}$ | -80.62  | -80.12    | -81.27    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | $\text{C}_1$    | -84.31  | -80.97    | -84.94    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | $\text{C}_1'$   | -82.24  | -78.05    | -80.33    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                           | $\text{C}_1$    | -97.00  | -90.47    | -93.23    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                           | $\text{C}_1'$   | -96.99  | -90.47    | -93.23    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  | $\text{C}_1$    | -97.44  | -92.03    | -95.26    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_1$    | -95.82  | -91.06    | -95.26    |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$                           | $\text{C}_4$    | -109.85 | -104.65   | -107.02   |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$                           | $\text{D}_4$    | -109.85 | -104.64   | -107.02   |
| $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_9]^+$                           | $\text{C}_1$    | -113.96 | -102.28   | -115.88   |

**Tabla 3.27** Comparación de energías de los hidratos optimizados cuánticamente, energías obtenidas mediante cálculos puntuales y optimizaciones con el potencial para el  $\text{Cs}^+$ .

| $\Delta E_i / \text{kcal mol}^{-1}$                                    |                 |         |           |           |
|--|-----------------|---------|-----------|-----------|
|  | g.p.            | M06-2X  | s.p. Pot. | opt. Pot. |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})]^+$                                    | $\text{C}_1$    | -14.39  | -16.39    | -17.14    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$                                  | $\text{C}_2$    | -27.14  | -30.74    | -32.57    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$                                  | $\text{S}_6$    | -79.17  | -75.79    | -80.48    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$                                  | $\text{C}_1$    | -78.70  | -80.08    | -84.16    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$        | $\text{C}_2$    | -81.46  | -82.07    | -85.60    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$        | $\text{D}_{2d}$ | -74.77  | -79.41    | -83.58    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (2 HB) | $\text{C}_1$    | -77.03  | -77.57    | -82.55    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                                  | $\text{C}_1$    | -92.64  | -90.63    | -94.32    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$                                  | $\text{C}_1^*$  | -92.64  | -90.63    | -94.31    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \cdot 1\text{H}_2\text{O}$        | $\text{C}_1$    | -92.94  | -92.77    | -99.57    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$        | $\text{C}_1$    | -90.39  | -91.97    | -99.11    |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$                                  | $\text{C}_4$    | -105.81 | -105.31   | -108.32   |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$                                  | $\text{D}_4$    | -105.82 | -105.30   | -108.31   |
| $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_9]^+$                                  | $\text{C}_1$    | -109.18 | -103.23   | -119.05   |



## Estudio de cationes alcalinos en disolución acuosa

### 4.1. Introducción

En este capítulo se estudiarán los cationes alcalinos en disolución acuosa utilizando para ello simulaciones de Dinámica Molecular (MD) de dichos metales en agua, haciendo uso de los potenciales intermoleculares descritos en el Capítulo 3.

La hidratación de metales alcalinos en disolución acuosa es un tema de gran importancia debido a la presencia en multitud de procesos involucrados en campos tales como la química, biología, geología, industria, etc. En el área de la química, la hidratación de estos cationes desempeña un importante papel en procesos como la disociación electrolítica, mediante la cual se generan iones en disolución por descomposición de las moléculas neutras de un soluto. Una de las principales características de estos metales es que sus formas iónicas se manifiestan como parte esencial de la mayoría de organismos vivos, motivo por el cual, despierta un especial interés biológico.

La importancia del litio en la industria es cada vez mayor y su uso es de gran utilidad: los estearatos de litio para la producción de grasas, litio metálico para aleaciones de alta resistencia y bajo peso, carbonato de litio en la industria del vidrio y la porcelana, así como otras aplicaciones como las que se dan especialmente en el área de las baterías recargables<sup>1</sup> e incluso en me-

dicina psiquiátrica en trastornos de bipolaridad.<sup>2</sup>

Los iones sodio y potasio se encuentran entre los más importantes iones alcalinos dentro de los procesos biológicos. Es tal la importancia de estos iones en células vivas que la carencia o el exceso de alguno de ellos, ocasiona graves enfermedades o incluso la muerte celular.<sup>3-6</sup> Las disoluciones acuosas en sistemas vivos contienen grandes cantidades de estos iones, cuya concentración en el interior de las células está regulada por complejos sistemas de control; la generación de gradientes electroquímicos en procesos celulares (bomba de sodio-potasio), la transmisión de señales nerviosas o la selectividad de canales biológicos son algunos ejemplos.<sup>7,8</sup> De hecho, para este último caso se sabe que existe una fuerte dependencia entre la selectividad de los canales iónicos biológicos y las características intrínsecas de las capas de hidratación del ión. Su importancia en la biología se refleja por su alta abundancia en sistemas vivos y en la naturaleza en general. Los iones sodio y potasio son componentes clave de muchos minerales y de manera general su alta solubilidad es responsable de la composición del agua marina. En la industria, estos cationes también adquieren un papel de suma importancia; la abundancia, la alta solubilidad y el carácter inerte de reacción son propiedades deseables en procesos industriales donde frecuentemente son utilizados como contraiones para aportar a los principales aniones las propiedades deseables o como refrigerantes líquidos en centrales nucleares.

El uso del rubidio y cesio actualmente está más limitado en la sociedad. El rubidio es utilizado para eliminar totalmente los gases en la manufactura de tubos de vacío, en la producción de vidrios y cerámicas, y como componente de algunas resistencias y detectores electrónicos.<sup>9,10</sup> En medicina nuclear se utiliza para la tomografía por emisión de positrones o PET (*Positron Emission Tomography*) como técnica de diagnóstico en neurología y cardiología.<sup>11</sup> Por otro lado, las emisiones tanto accidentales como intencionadas de isótopos radiactivos de cesio procedentes de la industria nuclear y de las pruebas de armas nucleares, han provocado graves problemas ambientales.<sup>12,13</sup> Particularmente, la comprensión de procesos de adsorción y desorción de radionucleidos altamente solubles en arcillas, como <sup>137</sup>Cs, se ha convertido en una de las mayores preocupaciones con el fin de poder desarrollar extracciones eficientes de dichos radionucleidos de las arcillas contaminadas. El reciente accidente ocurrido en la planta nuclear de Fukushima Dai-ichi en Japón es un

claro ejemplo de ello.<sup>14–16</sup> El isótopo radiactivo  $^{137}\text{Cs}$  es uno de los residuos más comunes en la fisión nuclear del  $^{235}\text{U}$  y de otros isótopos fisionables en los reactores de las centrales nucleares.

A pesar de que existen numerosas investigaciones basadas en la hidratación de iones alcalinos en disolución acuosa, los resultados reflejan falta de homogeneidad en las conclusiones. Los resultados tanto energéticos como estructurales de estos iones en disolución acuosa, ha sido revisados por un elevado número de autores.<sup>17–22</sup> En este capítulo se llevará a cabo un estudio comparativo entre los resultados de algunos de ellos con los resultados obtenidos por nosotros.

La determinación de los detalles moleculares de la hidratación de iones es una difícil tarea tanto experimental como teórica. Las imprecisiones experimentales derivan principalmente del hecho de que las propiedades de los iones individuales dentro de una disolución pueden ser definidas sólo para el hipotético caso de dilución infinita, donde no existen interacciones ion-ion.<sup>22</sup> Por otra parte, las simulaciones numéricas clásicas permiten el análisis individual de iones, aunque también presentan algunas dificultades asociadas a la dependencia de la fiabilidad de los resultados con distintos factores como el potencial utilizado, el tamaño de la muestra, el tratamiento adecuado de las interacciones de largo alcance, y la talla del sistema simulado.

## 4.2. Simulaciones de Dinámica Molecular

Se han realizado simulaciones que emplea el Modelo de Capas Dinámico o *Dynamical Shell Model* implementado en el programa DL-POLY.<sup>23</sup> Se ha elegido el colectivo isotérmico-isobárico (NPT) utilizando condiciones periódicas de contorno (PBC)<sup>24</sup> y aplicando la técnica de la suma de Ewald<sup>24,25</sup> para calcular las interacciones electrostáticas.

Los sistemas considerados están compuestos por un catión metálico alcalino más 1000 moléculas de agua. Se ha elegido una caja cúbica con condiciones de temperatura y presión de 300 K y 1 atm, respectivamente. Se emplearon los nuevos potenciales desarrollados en el Capítulo 3 basados en el

modelo deIÓN Hidratado Intercambiable y polarizable (ver sección 2.4.1.2 del Capítulo 2) para describir las interacciones ión-agua y el modelo flexible y polarizable MCDHO<sup>26</sup> para las agua-agua.

Se realizó una etapa de producción de 1ns para cada una de las simulaciones de Dinámica Molecular. El sistema de partida ha sido una caja cúbica empaquetada haciendo uso del programa PACKMOL<sup>27,28</sup> para el caso del  $\text{Li}^+$  y posteriormente se ha utilizado una configuración equilibrada de la simulación con este catión para introducirla como configuración inicial en el proceso de equilibrado de las simulaciones del resto de alcalinos. Para el  $\text{Li}^+$ , el proceso de equilibrado fue de 500 ps con varios reescalados de velocidades previos. En las siguientes simulaciones, el proceso de equilibrado fue de, al menos, 300 ps hasta conseguir una configuración estable para el sistema dado.

En el Capítulo 3 se presentó el desarrollo de los potenciales de interacción de los metales alcalinos en disolución acuosa, entre otros. En este capítulo se presentan las respectivas simulaciones y se van a llevar a cabo los diferentes análisis de los datos obtenidos en cada una de ellas.

#### **4.2.1. Análisis energético**

Para llevar a cabo el estudio energético vamos a analizar el cambio de energía asociado al proceso en el que un ión se disuelve en agua, esto es lo que se conoce como energía de hidratación. La energía de hidratación se puede calcular como la diferencia entre la energía de interacción total obtenida en cada una de las simulaciones de los iones contenidos dentro de un sistema acuoso, y la correspondiente a una simulación de agua pura. Los datos obtenidos para cada uno de los iones alcalinos junto con otras energías de hidratación procedentes de datos experimentales y teóricos, se muestran en la Tabla 4.1.

De manera general los datos de energías de hidratación muestran un buen acuerdo con los datos procedentes de los distintos autores. La energía de hidratación va disminuyendo (en valor absoluto) a medida que aumenta el tamaño del metal, así, los datos que obtenemos siguen esta tendencia general



**Tabla 4.1** Tabla comparativa de energías de hidratación (en kcal/mol) obtenidas tras las simulaciones MD de los alcalinos, con datos procedentes de diferentes autores: <sup>a</sup> ref. 29, <sup>b</sup> ref. 30–32, <sup>c</sup> ref. 22, <sup>d</sup> ref. 33, <sup>e</sup> ref. 34.

|                       | $\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kcal mol}^{-1}$ |                         |                                 |                           |                        |                            |
|-----------------------|---|-------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|
|                       | <b>nosotros</b>                                 | <b>Dang<sup>a</sup></b> | <b>Ortega-Blake<sup>b</sup></b> | <b>Marcus<sup>c</sup></b> | <b>Coe<sup>d</sup></b> | <b>Persson<sup>e</sup></b> |
| <b>Li<sup>+</sup></b> | -122  | -123.5                  | -128                            | -127.03                   | -137.69                | -124.04                    |
| <b>Na<sup>+</sup></b> | -99   | -96.2                   | -98                             | -99.52                    | -111.49                | -97.75                     |
| <b>K<sup>+</sup></b>  | -71   | -76.9                   | -88                             | -79.90                    | -91.13                 | -76.96                     |
| <b>Rb<sup>+</sup></b> | -60   | -70.3                   | -61                             | -73.68                    | -85.54                 | -70.03                     |
| <b>Cs<sup>+</sup></b> | -62   | -65.9                   | –                               | -67.70                    | –                      | -63.10                     |

pasando de -122 kcal/mol para el Li<sup>+</sup> a -62 kcal/mol para el Cs<sup>+</sup>.

Los alcalinos situados más arriba en el grupo han sido los más estudiados ya que, debido a su presencia en sistemas vivos, despiertan un interés especial. Existe un acuerdo muy bueno entre los valores de energía de hidratación obtenidos por nosotros para Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> con -122, -99 y -71 kcal/mol respectivamente, y los datos que aportan los demás autores. Esta disminución está relacionada con el hecho de que el número de coordinación es sensible al tamaño del ión, aunque a su vez es dependiente de factores como el método utilizado, la concentración del ión, etc.<sup>21,35–37</sup> Un claro ejemplo de esta dependencia se observa en la buena calidad de los resultados en función del método usado. Así, Kollman y col.<sup>38</sup> obtienen una  $\Delta H_{\text{hyd}}$  de -135 y -105 kcal/mol para Li<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>, usando un modelo de potencial polarizable, o Zhu y col.,<sup>39</sup> quienes aportan -97 kcal/mol para Na<sup>+</sup> con un modelo flexible y polarizable. Con ambos, encontramos muy buena concordancia en los resultados obtenidos, especialmente para el caso del modelo de agua flexible y polarizable. Por el contrario, Obst y col.<sup>40</sup> encuentran una  $\Delta H_{\text{hyd}}$  de -72 y -54 kcal/mol para Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, quienes, haciendo uso de un modelo de agua rígido no polarizable, muestran una infraestimación en la energía de hidratación. Como se puede observar, con estos últimos mantenemos ciertas discrepancias tanto en el modelo empleado como en los resultados.

En los alcalinos más pesados observamos una ligera discordancia en cuanto a la energía de hidratación esperada en nuestras estimaciones. Anteriormente decíamos que la energía de hidratación va disminuyendo a medida

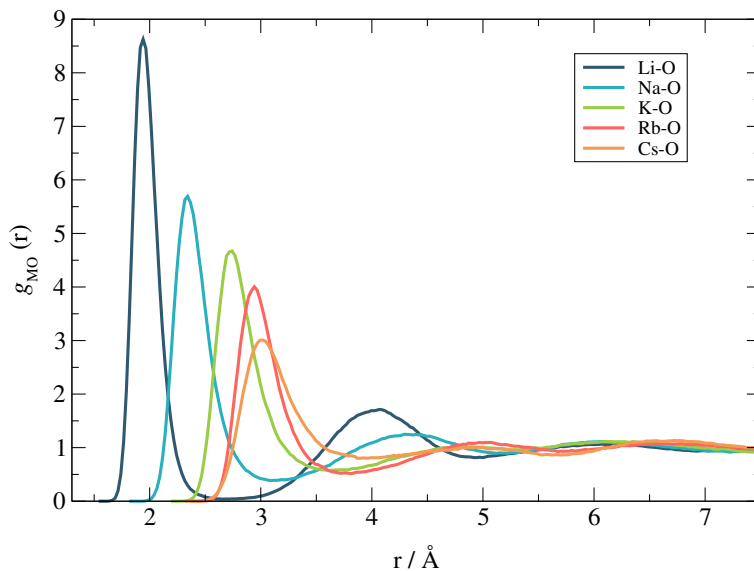
que aumenta el tamaño del metal, sin embargo, la  $\Delta H_{\text{hyd}}$  para el  $\text{Rb}^+$  que nosotros obtenemos refleja una ligera infraestimación ( $\sim 12$  kcal/mol de manera promediada con los demás autores), y además lo hace rompiendo la secuencia lógica que se mantiene en el grupo. Este hecho puede estar asociado a la metodología llevada a cabo en el desarrollo del potencial de interacción del  $\text{Rb}^+$ , donde se tuvieron en cuenta estructuras con una interacción Rb-O mucho más fuerte de que la que se daría en este sistema. Algunos autores también muestran dificultades asociadas al comportamiento de los alcalinos más pesados en los que la esfera de hidratación es áltamente difusa y su definición es más compleja.<sup>32,41–44</sup> Por ello, existen algunas complicaciones en la estimación de la energía de hidratación, lo que conduce a que haya una mayor dispersión en los valores obtenidos. A pesar de ello y de las discrepancias con otros iones, el valor de  $\Delta H_{\text{hyd}}$  para el  $\text{Rb}^+$  que nosotros encontramos muestra un excelente acuerdo con el obtenido por Ortega-Blake y col.,<sup>32</sup> con quienes coincidimos en el modelo de agua empleado (ver Tabla 4.1).

#### 4.2.2. Análisis estructural

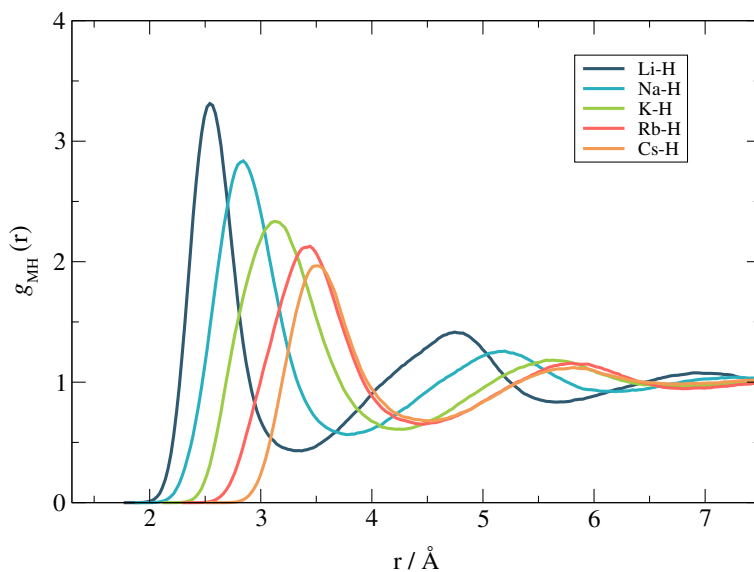
##### 4.2.2.1. Análisis de las funciones de distribución radial

La función de distribución radial o RDF (*Radial Distribution Function*) nos proporciona información acerca de la estructura de un sistema. Es una de las propiedades estructurales de mayor interés ya que también puede obtenerse por medio de métodos experimentales. Se suele trabajar con funciones de distribución de pares,  $g_{\alpha\beta}(r)$ , las cuales nos dan la probabilidad de encontrar un átomo o molécula  $\alpha$  a cierta distancia  $r$  de otro átomo o molécula  $\beta$  en comparación con una distribución totalmente homogénea de un gas ideal. Es por ello que la RDF es una de las propiedades estructurales más importantes para caracterizar un sistema, particularmente para los líquidos.

Se han calculado las RDFs M-O y M-H para los cinco alcalinos, así como el valor de los mínimos correspondientes a los rangos de la primera y segunda esfera de coordinación, los números de integración y los máximos correspondientes a las distancias M-O y M-H para cada una de las simulaciones. Dichos datos se muestran en la Tabla 4.2. Las RDFs M-O y M-H están representadas en la Figura 4.1.



(a) Representación de las RDFs M-O.



(b) Representación de las RDFs M-H.

**Figura 4.1** Representación de las funciones de distribución radial del  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular usando los potenciales desarrollados.

**Tabla 4.2** Mínimos M-O y M-H (en Å) correspondientes a los rangos de las distintas esferas de coordinación, números de coordinación y máximos correspondientes a las distancias M-O y M-H (en Å) extraídos de las RDFs obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular usando los potenciales desarrollados para los alcalinos.

|             | rango 1ª esfera | $d_{M-O_I}$ | $CN_I$ | rango 2ª esfera | $d_{M-O_{II}}$ | $CN_{II}$ |
|-------------|-----------------|-------------|--------|-----------------|----------------|-----------|
| <b>Li-O</b> | 0.00-2.65       | 1.94        | 4.00   | 2.65-4.92       | 4.07           | 18.46     |
| <b>Li-H</b> | 0.00-3.32       | 2.55        | 10.55  | 3.32-5.65       | 4.75           | 52.37     |
| <b>Na-O</b> | 0.00-3.10       | 2.34        | 5.99   | 3.10-5.20       | 4.30           | 20.20     |
| <b>Na-H</b> | 0.00-3.77       | 2.84        | 16.26  | 3.77-6.10       | 5.19           | 65.77     |
| <b>K-O</b>  | 0.00-3.55       | 2.74        | 7.98   | 3.55-5.22       | 4.77           | 20.39     |
| <b>K-H</b>  | 0.00-4.23       | 3.13        | 22.48  | 4.23-6.58       | 5.57           | 80.69     |
| <b>Rb-O</b> | 0.00-3.71       | 2.94        | 7.86   | 3.71-5.69       | 4.97           | 24.77     |
| <b>Rb-H</b> | 0.00-4.47       | 3.44        | 22.83  | 4.47-6.80       | 5.79           | 85.85     |
| <b>Cs-O</b> | 0.00-3.97       | 3.02        | 9.04   | 3.97-5.52       | 4.99           | 24.94     |
| <b>Cs-H</b> | 0.00-4.52       | 3.51        | 25.00  | 4.52-6.79       | 5.82           | 86.64     |

Las  $g_{MO}(r)$  muestran un primer pico bien definido con máximos en 1.94, 2.34, 2.74, 2.94 y 3.02 Å para  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$  respectivamente, indicando la existencia de una primera esfera de solvatación. Los números de integración que se obtienen tras la integración de las  $g_{MO}(r)$ , conducen a un número de moléculas de agua pertenecientes a esta primera esfera de solvatación de 4.00, 5.99, 7.98, 7.86 y 9.04 para los iones anteriores. El hecho de que la función  $g_{MO}(r)$  no descienda hasta un valor cercano a cero tras el primer máximo implica la existencia de intercambio relativamente fácil entre las distintas capas de hidratación del catión. Sin embargo, el segundo pico de las  $g_{MO}(r)$  no es tan evidente como el primero, de hecho, se podría decir que para los alcalinos más grandes como  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$  la existencia de un segundo pico es prácticamente nula. La explicación de este hecho está directamente relacionada con las descripciones inherentes de las interacciones de estos cationes con las moléculas de agua y la lógica no es otra que la de ser cationes con grandes radios iónicos, con una carga baja y lo suficientemente poco polarizantes como para no poder orientar más que una primera esfera de solvatación. Este hecho refleja un excelente acuerdo con los datos obtenidos tanto teórica como experimentalmente por parte de otros autores. Ortega-Blake y col.<sup>31</sup> establecen que para la RDF del  $Na^+$  se identifican dos picos bien definidos con máximos en 2.37 y 4.40 Å a diferencia del  $K^+$  que muestra un solo pico a 2.79 Å. Asimismo concluyen Persson y col.,<sup>34</sup> quienes señalan que no

se encuentra una segunda esfera de hidratación en cationes como  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$  y que de manera general es una difícil tarea definir la estructura de estos hidratos. Del mismo modo, Rode y col.<sup>45</sup> obtienen dos picos para la RDF del  $Na^+$  a 2.34 y 5.00 Å pero señalan que para el  $K^+$  no se evidencia estructura alguna más allá de la primera esfera de hidratación dada a 2.80 Å. Además de los autores anteriores, existen otros<sup>46,47</sup> que hablan de un efecto “*structure-making*” para el  $Na^+$  y un “*structure-breaking*” para el  $K^+$ , términos que ya antes habían sido mencionados.<sup>48,49</sup>

Estos datos muestran que cationes como  $Li^+$  y  $Na^+$  son realmente capaces de ordenar las moléculas de disolvente en su entorno más próximo y que debido a este efecto todavía se encuentra continuidad más allá de la primera capa de hidratación. Tal comportamiento se ha postulado sobre la base de datos experimentales<sup>48,49</sup> y se habla de efecto estructurante. Sin embargo, en el caso de los alcalinos más grandes como  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$ , la disposición desfavorable (en términos de interacción ión-disolvente) de las moléculas de agua pertenecientes a una primera esfera de hidratación muestra que la orientación de éstas viene determinada en gran medida por las fuerzas que ejercen dichas moléculas con el resto de moléculas pertenecientes al disolvente, es decir, está favorecido el intento de formar una estructura tipo enlace de hidrógeno con las moléculas del bulk. En este sentido, la inserción del ión puede ser considerada más bien como una perturbación de esta estructura o como se ha llamado por algunos, un efecto desestructurante.<sup>48,49</sup>

Existe una larga lista de autores que estudian tanto a nivel teórico como experimental el comportamiento estructural de los alcalinos en disolución acuosa. Para tener una visión más amplia de los resultados, hemos recogido en la Tabla 4.3 los datos obtenidos por parte de algunos autores junto con los obtenidos por nosotros en las simulaciones de Dinámica Molecular.

En el caso del  $Li^+$ , existe un excelente acuerdo con resultados experimentales<sup>53</sup> y teóricos<sup>54-57</sup> tanto para la distancia Li-O dada por muchos autores entre 1.9-2.0 Å, como para el número de coordinación en primera esfera de hidratación asignado a ~4. Nuestro resultado es 1.94 Å para el primer pico, con un número de coordinación de 4. Estos datos están en concordancia con los resultados que ya precedían autores como Jorgensen y col.<sup>58</sup> o Clementi y col.<sup>59</sup> siendo en ambos casos 1.95 Å, a diferencia de los 2.03 Å que proponen

**Tabla 4.3** *Tabla comparativa de distancias M-O (en Å) y números de coordinación dados entre paréntesis referidos a la primera esfera de coordinación obtenidos en las simulaciones MD de los alcalinos, con datos procedentes de diferentes autores: <sup>a</sup> ref. 30–32, <sup>b</sup> ref. 41, 46, 47, 50, <sup>c</sup> ref. 34, <sup>d</sup> ref. 51, 52.*

|                       | $d_{M-O_1} / \text{Å (CN)}$ |                                 |                         |                            |                          |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
|                       | <b>nosotros</b>             | <b>Ortega-Blake<sup>a</sup></b> | <b>Rode<sup>b</sup></b> | <b>Persson<sup>c</sup></b> | <b>Ikeda<sup>d</sup></b> |
| <b>Li<sup>+</sup></b> | 1.94 (4.00)                 | 1.97 (4.0)                      | 1.94 (4.1)              | -                          | 1.99 (4.0)               |
| <b>Na<sup>+</sup></b> | 2.34 (5.99)                 | 2.37 (5.56)                     | 2.33 (5.6)              | 2.43 (6)                   | 2.40 (5.2)               |
| <b>K<sup>+</sup></b>  | 2.74 (7.98)                 | 2.79 (7.85)                     | 2.81 (8.3)              | 2.81 (7)                   | 2.85 (7.1)               |
| <b>Rb<sup>+</sup></b> | 2.94 (7.86)                 | 2.9 (6.84)                      | 2.95 (7.1)              | 2.98 (8)                   | 2.98 (7-8)               |
| <b>Cs<sup>+</sup></b> | 3.02 (9.04)                 | -                               | 3.2-3.3 (7.8-9.1)       | 3.07 (8)                   | 3.20 (7-8.2)             |

Lamoureux y Roux<sup>60</sup> o de los 2.10 Å que obtienen Beveridge y col.,<sup>61</sup> siendo ambas distancias ligeramente largas.

Por otro lado, para el Na<sup>+</sup> obtenemos una distancia del primer pico de 2.34 Å y un número de coordinación de 5.99. Este resultado está en muy buen acuerdo con los 2.35 Å y 5.9 moléculas de agua en primera esfera que encuentran Dang y col.<sup>62</sup> Del mismo modo, Beveridge y col.<sup>61</sup> obtienen 5.96 moléculas de agua en la primera capa a 2.35 Å de distancia al ión. Otros autores<sup>46,57,60,62</sup> estiman que el número de moléculas de agua en la primera capa es 5.8. Un estudio reciente expone incluso que la estructura del Na<sup>+</sup> está menos definida que en el Li<sup>+</sup>, y que en este caso existen cinco moléculas de agua que están unidas al ión a una cierta distancia, mientras que una sexta molécula se sitúa ligeramente más lejos.<sup>57</sup>

Mientras que para el Li<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup> los diferentes métodos teóricos y experimentales aportan números de coordinación y distancias M-O de un modo coherente, los resultados para los alcalinos más grandes sufren una mayor dispersión. Aquí los cálculos QM/MM están limitados por el tamaño del sistema, en particular para cationes más grandes donde la estructura alrededor del ion está menos definida. Así, para el caso del K<sup>+</sup>, Tazi y col.<sup>63</sup> obtuvieron 6.45 moléculas de agua a 2.74 Å para el primer pico, mientras, Klein y col.<sup>64</sup> dan un rango entre 5.9-7.0 moléculas de agua a 2.72-2.87 Å de distancia dependiendo del nivel cuántico empleado. Del mismo modo, Roux y col.<sup>65</sup> obtienen una distancia K-O de 2.75 Å para un rango de 5.8-7.0 moléculas de agua en el primer pico dependiendo del nivel cuántico. Por otro lado,

haciendo uso de simulaciones clásicas en las que el número de moléculas de agua permitidas es muy superior, Baranyai y col.<sup>57</sup> obtienen una distancia K-O de 2.73 Å y 6.99 moléculas de agua. La distancia que nosotros obtenemos es 2.74 Å, dato que concuerda con los resultados de Lamoureux y Roux.<sup>60</sup> Algunos resultados teóricos<sup>66,67</sup> predicen números de coordinación entre 6.5-7.00. Nuestro resultado se sitúa por encima de este rango obteniendo un número de coordinación en primera capa de 7.98, dato que se corresponde con los 7.85 que obtienen Ortega-Blake y col.<sup>31</sup> Mientras, Rode y col.<sup>46</sup> obtienen resultados significativamente más altos dando 8.3 moléculas de agua en primera capa.

Análogamente, para el caso de  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  también existe una gran disparidad en los resultados. Por un lado, las distancias Rb-O y Cs-O que obtenemos para la primera capa son 2.94 y 3.02 Å, respectivamente. Otras simulaciones clásicas recientes<sup>57</sup> predicen que las distancias Rb-O y Cs-O en la primera capa son 2.91 y 3.15 Å, mientras que simulaciones QM/MM<sup>63</sup> obtienen 2.88 y 3.15 Å para las mismas distancias. Por otro lado, los números de coordinación que obtuvimos para  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  fueron 7.86 y 9.04, respectivamente. Un estudio reciente<sup>57</sup> obtiene 8.18 moléculas de agua en primera capa para  $\text{Rb}^+$  y 9.55 para  $\text{Cs}^+$ , datos que se corresponden con los obtenidos por parte de Lamoureux y Roux.<sup>60</sup> Sin embargo, otros autores predicen números de coordinación incluso más bajos como Tazi y col.<sup>63</sup> dando 7.05 y 8.3 para  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ , respectivamente. Rode y col.<sup>47</sup> obtienen un rango de 7.8-9.1 en el número de coordinación del  $\text{Cs}^+$  dependiendo del nivel cuántico empleado.

Por otro lado, las  $g_{\text{MH}}(r)$  muestran un primer pico bien definido con máximos en 2.55, 2.84, 3.13, 3.44 y 3.51 Å para  $\text{Li}^+$ - $\text{Cs}^+$ , que corresponde con un número de átomos de hidrógeno en primera esfera de solvatación comprendidos entre 10.55 y 25.00. Si comparamos estos máximos con los de las  $g_{\text{MO}}(r)$  correspondientes, éstos se incrementan en  $\sim 0.6$ - $0.4$  Å, lo que nos indica a grandes rasgos que la orientación de las moléculas de agua de la primera capa adoptan una orientación de tipo ión-dipolo. Este efecto se estudiará más adelante con mayor detalle.

#### 4.2.2.2. Análisis de otras propiedades estructurales

En este apartado se llevará a cabo un estudio de propiedades estructurales que deriva del efecto originado por la presencia de un ión metálico en la estructura intra e intermolecular de las moléculas de agua tales como el ángulo  $\widehat{HOH}$ , el dipolo del agua o los parámetros orientacionales.

Para el análisis de dichas propiedades se han tenido en cuenta 4000 configuraciones extraídas de cada una de las simulaciones MD bajo el colectivo NVT para un sistema formado por un ión y 1000 moléculas de agua. El motivo de haber realizado estas simulaciones bajo el colectivo NVT no es otro que el de preservar la homogeneidad en el volumen de cada uno de los distintos *snapshots* con objeto de evitar el reescalado en la dimensión del sistema y con ello minimizar el tiempo de análisis. Las simulaciones se llevaron a cabo teniendo en cuenta los potenciales desarrollados en el Capítulo 3 y eligiendo una caja cúbica cuya longitud reprodujera la densidad del agua a 300 K, es decir, 0.997 g/cm<sup>3</sup>. La longitud de cada una de las cajas se muestra en la siguiente tabla:

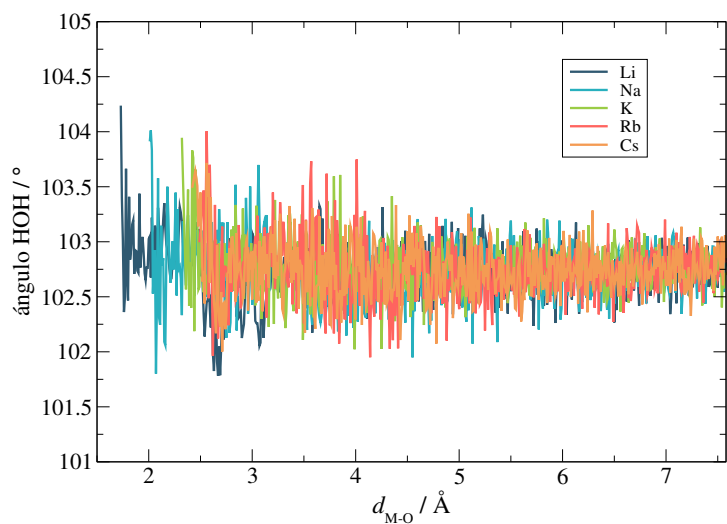
**Tabla 4.4** Longitud de las cajas (en Å) de las simulaciones NVT para cada uno de los alcalinos.

|                        | $L_{\text{caja}} / \text{Å}$ |
|------------------------|------------------------------|
| <b>Li</b> <sup>+</sup> | 31.0692882                   |
| <b>Na</b> <sup>+</sup> | 31.0785164                   |
| <b>K</b> <sup>+</sup>  | 31.0877736                   |
| <b>Rb</b> <sup>+</sup> | 31.1143881                   |
| <b>Cs</b> <sup>+</sup> | 31.1415697                   |

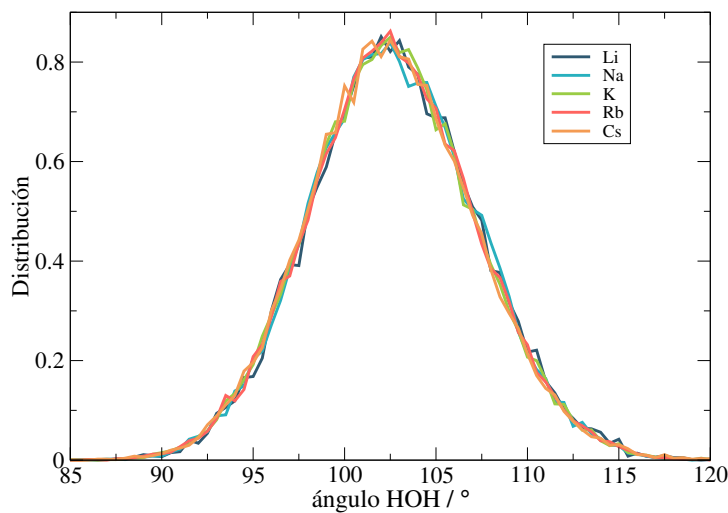
Considerando las trayectorias anteriores, se van a estudiar los siguientes parámetros:

- Ángulo  $\widehat{HOH}$  de la molécula de agua.* En la Figura 4.2(a) se representa la variación del ángulo HOH de las moléculas de agua en función de la distancia al ión (distancia M-O). La Figura 4.2(b) muestra la distribución de valores para el ángulo  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua correspondientes a la primera esfera de hidratación. Por un lado, no se aprecia ningún cambio importante en el ángulo  $\widehat{HOH}$  al variar la dis-





(a)



(b)

**Figura 4.2** Representación de los efectos que tienen lugar en el ángulo HOH de las moléculas de agua en función del tipo de catión alcalino considerado y de la distancia M-O. (a) Variación del ángulo HOH de las moléculas de agua en función de la distancia al ión. (b) Distribuciones de valores de los ángulos HOH de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.

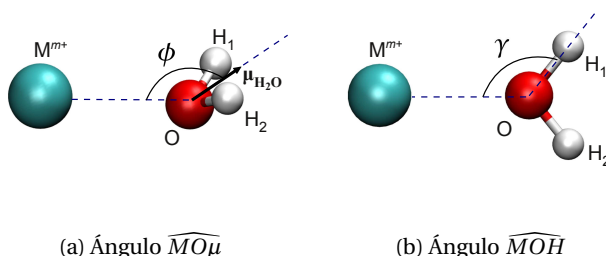
tancia  $M^+-O$ , es decir, en principio la proximidad de un ión no tiene un efecto notable en la estructura intramolecular de las moléculas de agua. Por otro lado, se puede observar la gran similitud que existe entre las distribuciones de ángulos  $\widehat{HOH}$  para cada uno de los alcalinos. Esto muestra que la distorsión de las moléculas de agua debida a la presencia de distintos cationes es casi imperceptible, al menos, en lo que al ángulo  $\widehat{HOH}$  se refiere. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Ortega-Blake y col.<sup>30-32</sup> donde se estudia, con el mismo modelo de agua, la hidratación de algunos de los cationes alcalinos.

Como información adicional, se ha representado para cada uno de los cationes la dispersión del ángulo  $\widehat{HOH}$  teniendo en cuenta la primera y segunda capa de hidratación y las moléculas de agua del bulk (ver Figura 4.11 de la Información Suplementaria). Se puede observar cómo la dispersión de dichos valores es muy semejante a la encontrada en las moléculas de agua del bulk.

- b) *Parámetros orientacionales.* Anteriormente ya señalábamos que la orientación que adoptan las moléculas de agua al solvatar un catión metálico es, en mayor o menor medida, en punta de flecha dirigida a dicho ión. No obstante, para conocer con detalle este efecto vamos a estudiar los parámetros orientacionales. En la Figura 4.3 se representan los parámetros orientacionales expresados en función del ángulo de inclinación,  $\phi$ , formado por el vector M-O y el vector del momento dipolar del agua, y en función del ángulo  $\gamma$ , formado por el vector M-O y el vector O-H.

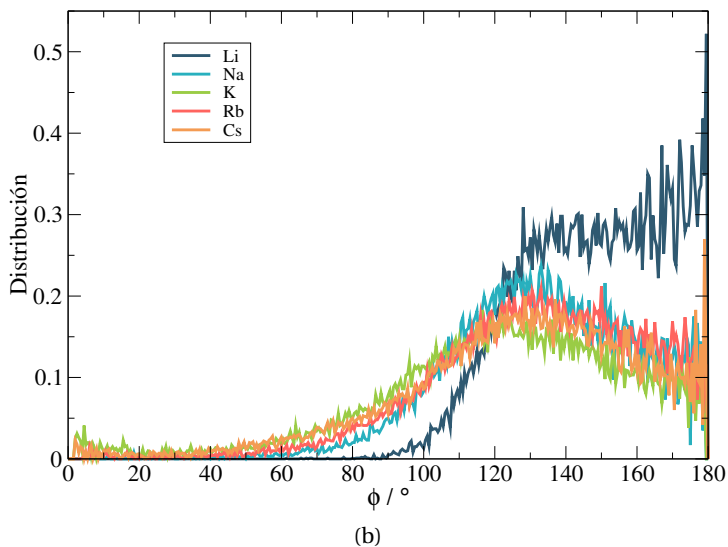
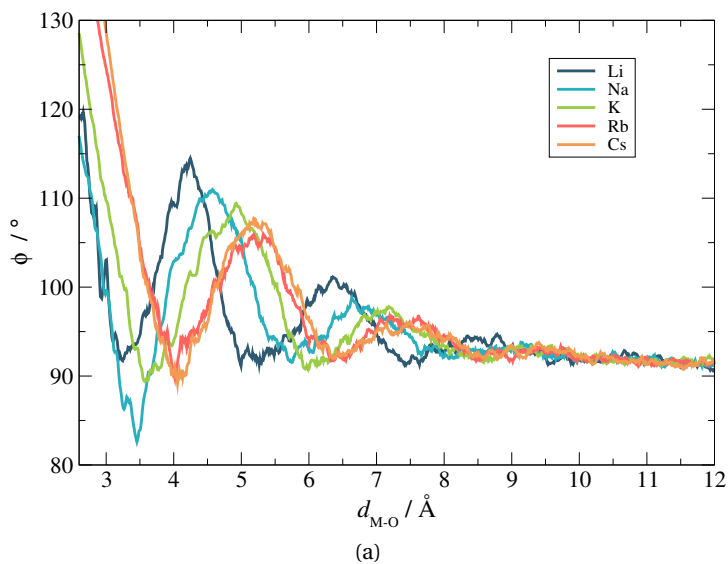
Para el caso de cationes metálicos, un ángulo  $\gamma$  con un valor próximo a  $180^\circ$  implica casi la linealidad del enlace de hidrógeno. Un ángulo de inclinación  $\phi$  próximo a  $180^\circ$  está indicando que el catión y la molécula de agua se encuentran en el mismo plano, mientras, un valor de  $\phi$  distinto, indica que la molécula de agua se sitúa fuera de dicho plano molecular.

En la figura 4.4(a) se representa el ángulo de inclinación,  $\phi$ , en función de la distancia M-O para cada uno de los alcalinos. En la figura 4.4(b)



**Figura 4.3** Representación de los parámetros orientacionales que tienen lugar entre un catión metálico y una molécula de agua.

se han representado las distribuciones para el ángulo  $\phi$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. En la primera de ellas podemos observar el valor que toma dicho ángulo de inclinación al variar la distancia M-O, encontrando una distorsión mucho mayor a distancias cercanas al ión. Las distribuciones muestran una disminución del ángulo  $\phi$  al pasar de  $\text{Li}^+$  a  $\text{K}^+$  y un posterior aumento hasta llegar a  $\text{Cs}^+$  siendo los datos 136.5, 123.2, 113.5, 120.7 y 116.7°. De manera general, a medida que disminuye el carácter polarizante de un catión, éste tiene menor capacidad de orientar las moléculas de agua de su entorno más próximo y por ello, disminuye la disposición de dichas moléculas de agua dirigidas en punta de flecha hacia el ión. Sin embargo, los datos reflejan un aumento del ángulo  $\phi$  al pasar de  $\text{K}^+$  a  $\text{Rb}^+$  a pesar de que el carácter polarizante sea menor en el segundo. Este hecho sugiere dos posibles interpretaciones. La primera de ellas hace alusión a un efecto que anteriormente encontramos en el análisis energético del  $\text{Rb}^+$  donde existía una infraestimación en la  $\Delta H_{\text{hyd}}$  y además lo hacía rompiendo la tendencia que se daba dentro del grupo. Por ello, una primera explicación la atribuimos al hecho de que la metodología llevada a cabo en el desarrollo del potencial de interacción del  $\text{Rb}^+$  ha sido ligeramente diferente que para el resto de alcalinos, lo que ha derivado en una sobreestimación de la interacción Rb-O. La segunda interpretación es de carácter más intrínseco a la propia naturaleza del  $\text{Rb}^+$  debido a las peculiaridades adscritas al comportamiento de este ión en disolución acuosa.<sup>32,41-44</sup>

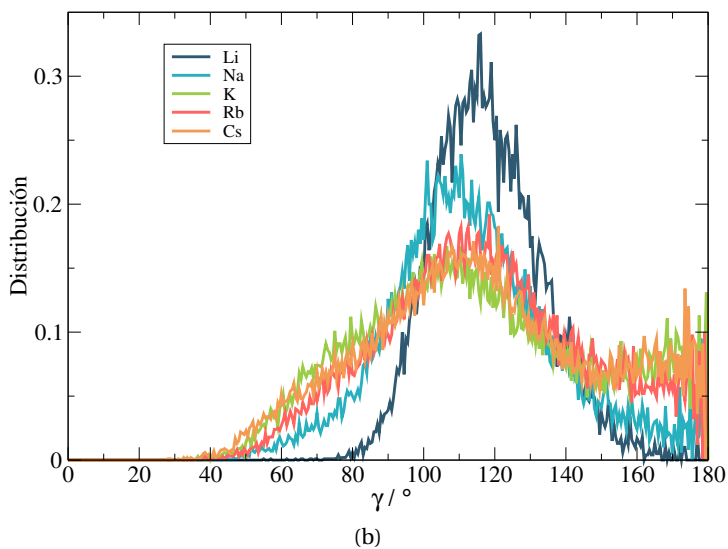
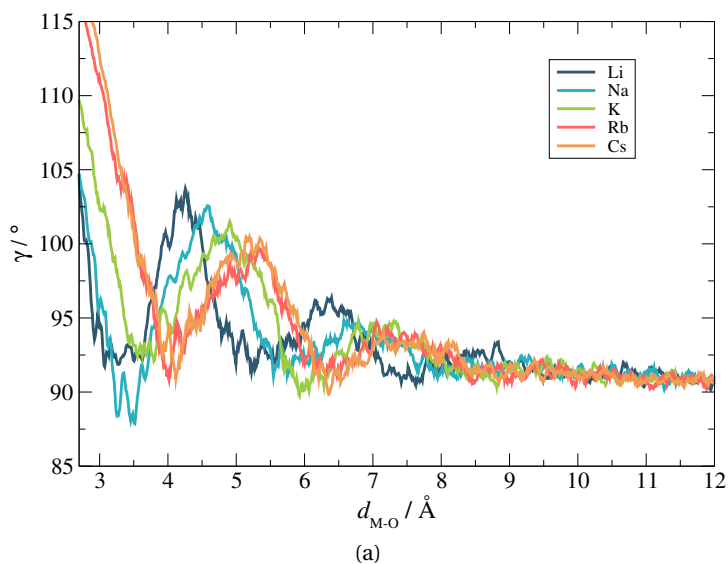


**Figura 4.4** (a) Representación del ángulo de inclinación,  $\phi$ , en función de la distancia M-O. (b) Representación de las distribuciones para el ángulo  $\phi$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.

El ángulo de inclinación está determinado por un adecuado balance entre las interacciones catión-agua, las interacciones agua-agua que se forman entre las moléculas de agua de primera capa de hidratación y las que se dan entre las de primera y segunda capa. Es por ello que para los alcalinos más pesados, donde los radios iónicos son más grandes y el carácter polarizante es menor, las interacciones agua-agua cobran mayor importancia. Además, las interacciones agua-agua entre la primera y segunda capa de hidratación adquieren un papel más dominante haciendo que las moléculas de primera capa se vean condicionadas y como consecuencia, el ángulo  $\phi$  aumenta ligeramente en  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ . Estos resultados están en desacuerdo con los encontrados por parte de Ikeda y col.,<sup>51,52</sup> quienes manifiestan que la tendencia decreciente de  $\phi$  al pasar de  $\text{Li}^+$  a  $\text{K}^+$ , se mantiene para  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ .

El parámetro orientacional  $\gamma$  es el que describe el ángulo  $\widehat{MOH}$ . En la Figura 4.5(a) se representa el ángulo  $\gamma$  en función de la distancia M-O para cada uno de los alcalinos, donde se refleja que la distorsión que sufre este ángulo es mucho mayor a distancias cercanas al ión que a distancias mayores. En la Figura 4.5(b) se han representado las distribuciones para el ángulo  $\gamma$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. El valor que presenta el ángulo  $\gamma$  para cada alcalino, es 115.9, 109.3, 104.8, 108.8 y 106.5° para  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ , respectivamente. De manera análoga al ángulo  $\phi$ , la tendencia que sigue el valor de  $\gamma$  al desplazarnos de arriba hacia abajo en el grupo de los alcalinos es disminuir al pasar de  $\text{Li}^+$  a  $\text{K}^+$  y un posterior aumento hasta llegar a  $\text{Cs}^+$ . Del mismo modo, estos resultados refuerzan la idea de que para los alcalinos más pesados, las interacciones agua-agua son las más predominantes. Esto respondería al hecho de que, a pesar de que el carácter polarizante de  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  es menor que en los otros alcalinos, el ángulo  $\gamma$  aumenta ligeramente como resultado de la influencia que ejercen las moléculas de agua de segunda capa sobre las de primera.

En las Figuras 4.12 y 4.13 de la Información Suplementaria se muestran las distribuciones de los ángulos  $\phi$  y  $\gamma$  en función de la primera capa de hidratación, la segunda y las moléculas de agua del bulk. A diferencia de lo que sucedía en las distribuciones de ángulos  $\widehat{HOH}$ , en éstas se

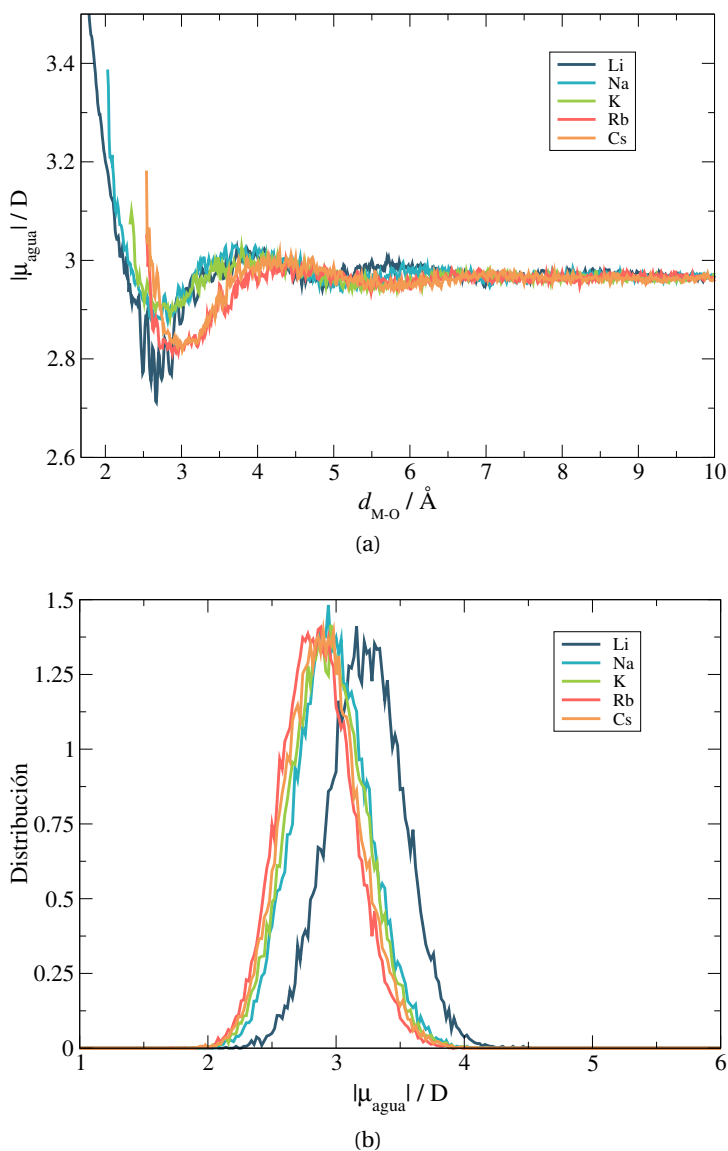


**Figura 4.5** (a) Representación del ángulo  $\gamma$  en función de la distancia M-O. (b) Representación de las distribuciones para el ángulo  $\gamma$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.

aprecia una clara distinción entre la primera capa de hidratación, la segunda y el seno de la disolución. Se puede observar cómo las moléculas de agua de la primera capa de hidratación tienen una distribución más específica y por el contrario, los valores de estos ángulos para la segunda capa y para el seno de la disolución están mucho más dispersos, sin mostrar una disposición preferencial. Ello pone de manifiesto que las moléculas de agua de la primera capa de hidratación son las más sensibles a efectos de los distintos cationes.

- c) *Momento dipolar de las moléculas de agua.* El uso de modelos polarizables como el MCDHO nos permite estudiar la variación del módulo del momento dipolar de las moléculas de agua,  $|\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}|$ , respecto a la distancia de éstas al ión. Esta información se muestra en la Figura 4.6(a) para cada uno de los alcalinos. En la Figura 4.6(b) están representadas las distribuciones de  $|\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}|$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.

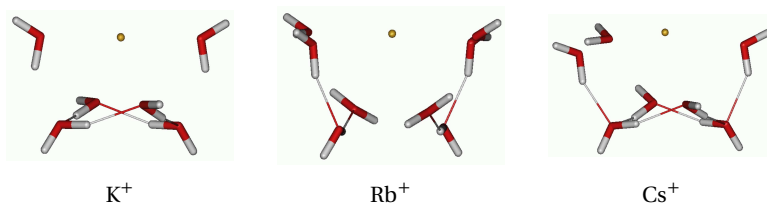
Los valores del momento dipolar que presentan las moléculas de agua a las distancias M-O de primera capa de hidratación corresponden a 3.22, 2.96, 2.92, 2.84 y 2.88 D para  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ , respectivamente. Nosotros encontramos que el momento dipolar de las moléculas de agua de la primera capa de hidratación disminuye al pasar de  $\text{Li}^+$  a  $\text{Rb}^+$ , con un ligero incremento al pasar a  $\text{Cs}^+$ . Este resultado está en buen acuerdo con el encontrado por Ikeda y col.,<sup>51,52</sup> quienes explican que el aumento del valor del momento dipolar en los alcalinos más pesados, está relacionado con un aumento de las interacciones agua-agua en la primera capa de hidratación. Estos autores explican cómo a medida que aumenta la preferencia por las interacciones agua-agua, existe un aumento en la formación de enlaces de hidrógeno en la primera capa de hidratación para  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  y que el carácter aceptor de H por parte de las moléculas de agua de la primera capa se ve favorecido en ese mismo orden, por lo que se espera una mejora en las reacciones de intercambio de agua. Ikeda y col. concluyen que el intercambio de moléculas de agua se produce con más frecuencia para los alcalinos más pesados que para los más ligeros.



**Figura 4.6** (a) Representación del momento dipolar del agua,  $\mu$ , en función de la distancia M-O. (b) Representación de las distribuciones para  $\mu$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.



Otro factor que determina el valor del momento dipolar de las moléculas de agua es la distancia de éstas al ión. En la Figura 4.14 de la Información Suplementaria se ha representado la distribución para cada uno de los alcalinos de  $|\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}|$  de la primera capa de hidratación, de la segunda y del bulk. Los resultados reflejan una disminución del momento dipolar de las moléculas de agua de primera capa de hidratación, llegando incluso a tomar valores más pequeños que los del resto de moléculas del bulk. La disminución del momento dipolar de las moléculas de agua de la primera esfera en comparación con el agua líquida, puede entenderse por la competencia de las interacciones agua-agua frente a la ión-agua, lo que induciría un dipolo más grande. Además, el aumento de las interacciones agua-agua responsable de la disminución del momento dipolar en los alcalinos más pesados, es consecuencia de la preferencia de éstos por estructuras de tipo clatrato (ver Figura 4.7). Los estudios llevados a cabo por Ortega-Blake y col.<sup>30-32</sup> para algunos de los alcalinos, revelan un comportamiento análogo al nuestro. Del mismo modo, Roux y col.<sup>68</sup> obtienen los mismos resultados haciendo uso de varios modelos polarizables.



**Figura 4.7** Representación de algunas estructuras tipo clatrato de los alcalinos provenientes de las minimizaciones numéricas clásicas haciendo uso de los potenciales desarrollados.

Aunque las interacciones agua-agua juegan un papel importante en cualquiera de los sistemas alcalinos tratados, éstas presentan un patrón de interacción distinto en función del carácter polarizante y tamaño del ión, así como de la competencia de las interacciones ión-agua frente a las agua-agua. Cuando hablamos de estructuras tipo clatrato nos referimos a clústers donde las moléculas de agua más cercanas al ión, interaccionan con él sin romper

ni perturbar en gran medida su estructura, quedando en cierto modo capturado en una cavidad con una parte del ión al descubierto. Es por ello que para los alcalinos más ligeros donde el tamaño es más pequeño y con mayor carácter polarizante, las interacciones ión-agua son las más relevantes. Por el contrario, en los alcalinos más pesados donde el tamaño es más grande y el carácter polarizante del catión disminuye, son las interacciones agua-agua las que adquieren mayor importancia. Este efecto trae como consecuencia la preferencia por estructuras de tipo clatrato en los alcalinos más pesados.

### 4.3. Simulación de espectros XAS de los alcalinos más pesados

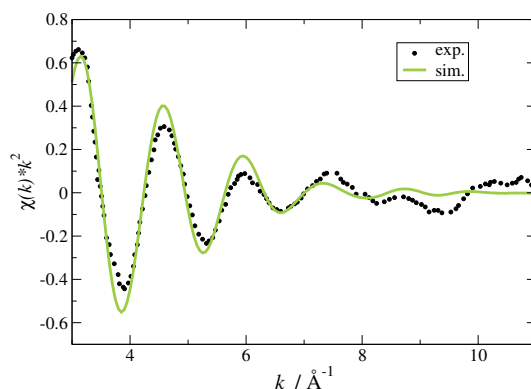
La espectroscopía de absorción de rayos-X<sup>69</sup> (XAS) constituye una técnica experimental extremadamente útil para analizar la estructura de hidratación de iones ya que suministra información estructural del entorno próximo, generalmente una o dos capas de solvatación, al ión de interés.<sup>17,21,70</sup> En una primera época de aplicación de las técnicas XAS al estudio de disoluciones iónicas, la metodología empleada consistía en utilizar la ecuación general EXAFS<sup>71</sup> y proceder a un ajuste de los principales parámetros geométricos basados en la transformada de Fourier de la función EXAFS.<sup>72,73</sup> Esencialmente las distintas distancias ión-molécula de disolvente, los correspondientes números de coordinación y el grado de desorden estructural y dinámico asociado a una capa de coordinación mediante el factor de Debye-Waller, eran empleados como información experimental a comparar con la obtenida de simulaciones estadísticas, o incluso de cálculos mecano-cuánticos de clusters ión(soluto)-moléculas de disolvente. El desarrollo de programas *ab initio* que permiten calcular de forma satisfactoria y computacionalmente no muy costosa los espectros EXAFS y XANES desde mediados de los años noventa del pasado siglo,<sup>74-78</sup> abrieron la puerta a una estrategia diferente en la confrontación de resultados teóricos y experimentales: la simulación de espectros XAS a partir de información estructural proveniente de cálculos teóricos.<sup>79-85</sup> En esta sección vamos a aplicar esta estrategia para examinar la calidad de algunos de los potenciales alcalino-agua, así como en el próximo capítulo la de los potenciales lantánido-agua desarrollados, así como validar las propiedades estructurales de las simulaciones estadísticas derivadas de la combinación de los nuevos potenciales y del agua MCDHO.

Debido al bajo número atómico de los alcalinos más ligeros, sólo se dispone de información XAS a partir del potasio, para el cual su umbral de absorción K es de sólo 3608.4 eV. Estudios XAS en disolución de elementos de bajo número atómico han estado limitados por la intensa absorción de los átomos de oxígeno del agua, lo que a efectos prácticos ha implicado la dificultad de obtener espectros en disolución de iones más ligeros a aquéllos de la primera serie de transición. En los últimos años, técnicas que combinan los principios del efecto Raman con la absorción de rayos-X han dado lugar a resultados para átomos ligeros, aunque su interpretación está sujeta a debate.<sup>86,87</sup> Como consecuencia de ello sólo se han podido extraer de la bibliografía los espectros EXAFS de una disolución acuosa de KCl 1m, donde se ha medido el umbral K del potasio,<sup>88</sup> el espectro EXAFS de una disolución 0.92m de RbBr, obtenido de la medida del umbral K del rubidio,<sup>89</sup> y finalmente, Fulton y col. han registrado el espectro XANES del Rb, en su umbral K, correspondiente a una disolución 0.5 m de RbBr.<sup>90</sup>

Como ya se indicó en el capítulo de metodología, la posibilidad de disponer de una trayectoria estadística para las disoluciones acuosas de los cationes alcalinos abre la posibilidad de simular, con la ayuda del programa FEFF (versión 9.6) del grupo del Prof. Rehr,<sup>91</sup> los espectros XAS, lo que permite estimar mediante métodos mecano-cuánticos tanto la función EXAFS como el espectro XANES correspondientes a una determinada estructura. Ejemplos de los ficheros de entrada para el programa FEFF se incluyen en el Apéndice D. Los potenciales necesarios para calcular los factores de retrodispersión se obtienen por medio de un método SCF donde se incluyen los hidrógenos para el cálculo de la densidad electrónica, pero se excluyen como retrodispersores tal y como se ha realizado en las simulaciones de otros espectros de acuoiones.<sup>83,85,92,93</sup>

La Figura 4.8 muestra la función EXAFS experimental de la disolución acuosa de KBr en el umbral K del potasio obtenida por Fulton y col.<sup>88</sup> junto con el espectro EXAFS simulado a partir de la trayectoria de MD del  $K^+$  en agua, anteriormente presentada. Un fichero FEFF de ejemplo de los utilizados para construir el espectro promedio se incluye en el Apéndice D. Los potenciales para calcular la amplitud de los retrodispersores se obtuvieron mediante cálculos SCE, donde el potencial de intercambio-correlación fue el

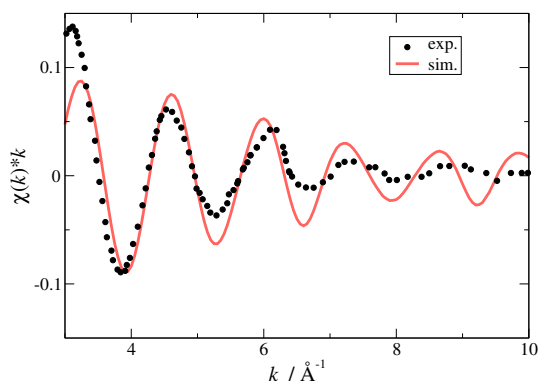
de Hedin-Lundqvist. La posible influencia de capas de hidratación más allá de la primera se ha examinado mediante el empleo de distintos radios de corte ( $R_c(M-O)$ ) entorno al catión central a la hora de seleccionar los átomos a incluir en el *snapshot*. En un caso se tomó un valor de 3.5 Å, lo cual incluía únicamente la primera esfera de hidratación (ver Figura 4.1 (a)), mientras que en el otro el valor fue de 8 Å, incluyendo hasta la tercera capa de hidratación. Los resultados de las dos simulaciones generan prácticamente el mismo espectro. La Figura 4.8 muestra un buen acuerdo entre la frecuencia de las funciones EXAFS simulada y experimental<sup>88</sup> multiplicadas por  $k^2$  en el intervalo [3-8] Å<sup>-1</sup>, tras ello hay un comportamiento anómalo del espectro experimental debido a la existencia de un umbral de multiexcitación  $KL_2L_3$  a 9.6 Å<sup>-1</sup>, que produce unas distorsiones en la construcción de la función de background y consecuentemente en la función EXAFS en esta región.<sup>94,95</sup>



**Figura 4.8** Comparación entre los espectros EXAFS multiplicado por  $k^2$  experimental y simulado para el umbral K del potasio, de una disolución acuosa de su catión monovalente.

La figura 4.9 muestra la función EXAFS multiplicada por  $k$  correspondiente al umbral K del Rb obtenida experimentalmente por Filipponni y col.<sup>89</sup> y la simulada mediante la aplicación del programa FEFF (versión 9.6) a 200 *snapshots* extraídos de la simulación de MD del  $Rb^+$  en agua. Al igual que en el caso del potasio, hay una multiexcitación que aparece a un valor de  $k \sim 6$  Å<sup>-1</sup> que afecta en este caso a la intensidad de  $\chi(k)$ . El espectro simulado ha sido multiplicado por un factor de reducción de la amplitud,  $S_0^2=0.8$ , para permitir una mejor comparación del decaimiento de la señal. Los resultados indican

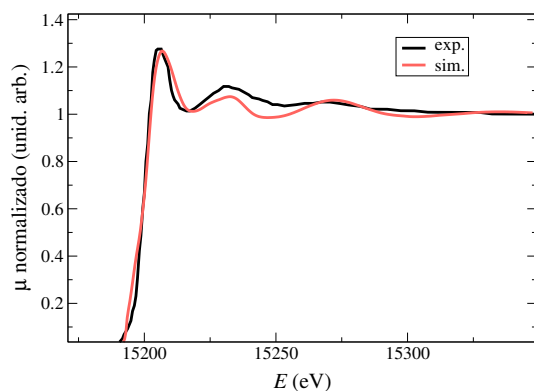
que las frecuencias de ambas oscilaciones son muy similares, por lo que siguiendo la ecuación EXAFS sobre la base de una contribución mayoritaria de la primera capa de átomos de oxígeno de las moléculas de agua pertenecientes a la primera esfera de hidratación, la distancia media Rb-O<sub>I</sub> dada por la simulación es consistente con los datos experimentales; asimismo el más lento decaimiento de la señal EXAFS simulada podría deberse a un menor desorden estructural de la MD, pero tampoco hay que excluir la disrupción que introduce la multiexcitación presente a  $6 \text{ \AA}^{-1}$  en la señal experimental.<sup>94</sup>



**Figura 4.9** Comparación entre los espectros EXAFS multiplicado por  $k$  experimental y simulado para el umbral K del Rb, de una disolución acuosa de su catión monovalente.

La figura 4.10 compara el espectro XANES del Rb en su umbral K obtenido experimentalmente por Fulton y col.<sup>90</sup> con el simulado a partir de los *snapshots* de la correspondiente simulación de MD de Rb<sup>+</sup> presentada anteriormente. El método de *Full Multiple Scattering*<sup>75</sup> se ha empleado para calcular el espectro de absorción en la región próxima al umbral, utilizando el funcional de correlación-intercambio de Hedin-Lundqvist. Aún cuando el espectro corresponde a un umbral K con pocas características reseñables, se observa que la intensidad del espectro experimental y el simulado son próximas. Una relación empírica establecida al comienzo de las interpretaciones de los espectros XANES conocida como *Regla de Natoli*,<sup>96</sup> sugiere que en casos donde las contribuciones mayoritarias al espectro de absorción provienen de los retrodispersores más próximos, la posición de la segunda resonancia tiene una relación de proporcionalidad inversa con la distancia entre átomo absorben-

te y retrodispersor. Trabajos posteriores sobre moléculas diatómicas en fase gaseosa han demostrado la validez de esta regla.<sup>97</sup> La posición de la segunda resonancia del espectro experimental y del simulado avalan al igual que ocurría con el XANES, que siguiendo la regla de Natoli, la distancia Rb-O<sub>I</sub> predicha por la MD es consistente con los datos experimentales.



**Figura 4.10** Comparación entre los espectros XANES experimental y simulado para el umbral K del Rb, de una disolución acuosa de su catión monovalente.

## 4.4. Bibliografía

1. Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, 414, 359–367.
2. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2nd ed., 1997.
3. Chen, Z.; Zhao, R.; Zhao, M.; Liang, X.; Bhattarai, D.; Dhiman, R.; Shetty, S.; Idell, S.; Ji, H.-L. *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.* **2014**, 307, L609–L617.
4. Drummond, C. A.; Sayed, M.; Evans, K. L.; Shi, H.; Wang, X.; Haller, S. T.; Liu, J.; Cooper, C. J.; Xie, Z.; Shapiro, J. I. *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* **2014**, 306, H1631–H1643.
5. Alkahtani, S. H. *Anticancer Research* **2014**, 34, 2967–2971.
6. Shiozaki, A.; Ichikawa, D.; Otsuji, E.; Marunaka, Y. *World J. Gastroenterol.* **2014**, 20, 11560–11566.

7. Restrepo-Angulo, I.; De Vizcaya-Ruiz, A.; Camacho, J. *J. Appl. Toxicol.* **2010**, *30*, 497–512.
8. Zhou, Y.; Morais-Cabral, J. H.; Kaufman, A.; MacKinnon, R. *Nature (London)* **2001**, *414*, 43–48.
9. Appel, J.; Hoffman, D.; Figueroa, E.; Lvovsky, A. I. *Phys. Rev. A* **2007**, *75*, 035802(1)–035802(4).
10. Cheng, H.-D.; Zhang, W.-Z.; Ma, H.-Y.; Liu, L.; Wang, Y.-Z. *Phys. Rev. A* **2009**, *79*, 023407(1)–023407(5).
11. Berman, D. S.; Germano, G.; Slomka, P. J. *J. Nucl. Cardiol.* **2012**, *19*, S38–S45.
12. Avery, S. V. *J. Chem. Thechnol. Biotechnol.* **1995**, *62*, 3–16.
13. Avery, S. V. *J. Ind. Microbiol.* **1995**, *14*, 76–84.
14. Smith, J. *Nature (London)* **2011**, *472*, 7–8.
15. Brumfiel, G. *Nature (London)* **2011**, *478*, 435–436.
16. Quin, H.; Yokoyama, Y.; iaohui Fan.; Iwatani, H.; Tanaka, K.; Sakaguchi, A.; Kanai, Y.; Zhu, J.; Onda, Y.; Takahashi, Y. *Geochem. J.* **2012**, *46*, 297–302.
17. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
18. Marcus, Y. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1346–1370.
19. Persson, I. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1901–1917.
20. Johansson, G. In *Structures of Complexes in Solution Derived from X-Ray Diffraction Measurements*; Sykes, A., Ed.; Advances in Inorganic Chemistry; Academic Press, 1992; Vol. 39; pp 159 – 232.
21. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; Wiley, 1997.
22. Marcus, Y. *Ion Properties*; Marcel Dekker, Inc. New York, 1997.
23. Smith, W.; Forester, T.; Todorov, I. *DL-POLY Version 2.19*; STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, Cheshire, UK, 2008.
24. Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, 1983.
25. Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, *369*, 253–287.
26. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.

27. Martinez, J.; Martinez, L. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 819–825.
28. Martinez, L.; Andrade, R.; Birgin, E.; Martinez, J. M. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2157–2164.
29. Peng, T.; Chang, T.-M.; Sun, X.; Nguyen, A. V.; Dang, L. X. *J. Mol. Liq.* **2012**, *173*, 47 – 54.
30. San-Román, M. L.; Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Ortega-Blake, I. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 177–189.
31. Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7062–7073.
32. San-Román, M. L.; Hernández-Cobos, J.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 197–211.
33. Coe, J. V. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 161 – 168.
34. Mähler, J.; Persson, I. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 425–438.
35. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926–935.
36. Tóth, G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 5518–5524.
37. Nielsen, S. B.; Masella, M.; Kebarle, P. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9891–9898.
38. Kollman, P.; Cieplak, P. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6761–6767.
39. Zhu, S.; Robinson, G. W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4336–4348.
40. Obst, S.; Bradaczek, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15677–15687.
41. Hofer, T. S.; Randolph, B. R.; Rode, B. M. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 949–956.
42. Robinson, R. A.; Sinclair, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1830–1835.
43. Robinson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1161–1165.
44. Robinson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 84–90.
45. Azam, S. S.; Hofer, T. S.; Randolph, B. R.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1827–1834.
46. Tongraar, A.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10340–10347.
47. Schwenk, C. F.; Hofer, T. S.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1509–

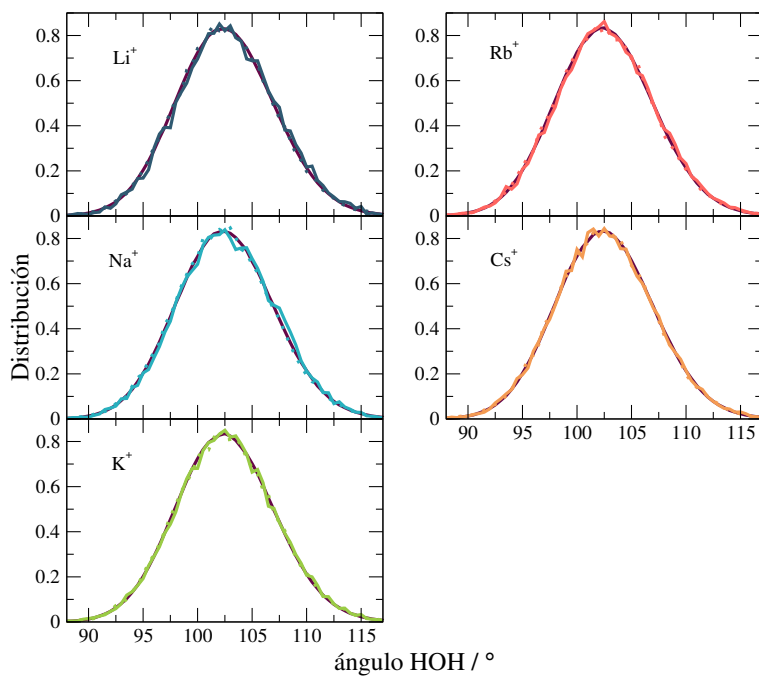


- 1514.
48. Hertz, H. G. *Water, A Comprehensive Treatise*; Plenum Press: New York, 1976; Vol. 3; Chapter 7.
49. Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry*; Plenum Press: New York, 1970; Vol. 1, p 72.
50. Tongraar, A.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 56 – 64.
51. Ikeda, T.; Boero, M.; Terakura, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 034501(1)–034501(9).
52. Ikeda, T.; Boero, M. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 041101(1)–041101(4).
53. Musinu, A.; Paschina, G.; Piccaluga, G.; Magini, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 2772–2776.
54. Lyubartsev, A. P.; Laasonen, K.; Laaksonen, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3120–3126.
55. Loeffler, H. H.; Rode, B. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 110–117.
56. Spångberg, D.; Rey, R.; Hynes, J. T.; Hermansson, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4470–4477.
57. Kiss, P. T.; Baranyai, A. *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 114501(1)–114501(15).
58. Chandrasekhar, J.; Spellmeyer, D. C.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 903–910.
59. Clementi, E.; Barsotti, R. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 21 – 25.
60. Lamoureux, G.; Roux, B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3308–3322.
61. Mezei, M.; Beveridge, D. L. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6902–6910.
62. Dang, L. X.; Rice, J. E.; Caldwell, J.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2481–2486.
63. Tazi, S.; Molina, J. J.; Rotenberg, B.; Turq, P.; Vuilleumier, R.; Salanne, M. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 114507(1)–114507(12).
64. Bankura, A.; Carnevale, V.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 014501.
65. Rowley, C. N.; Roux, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 3526–3535.
66. Ramaniah, L. M.; Bernasconi, M.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 1587–1591.
67. Grossfield, A.; Ren, P.; Ponder, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15671–

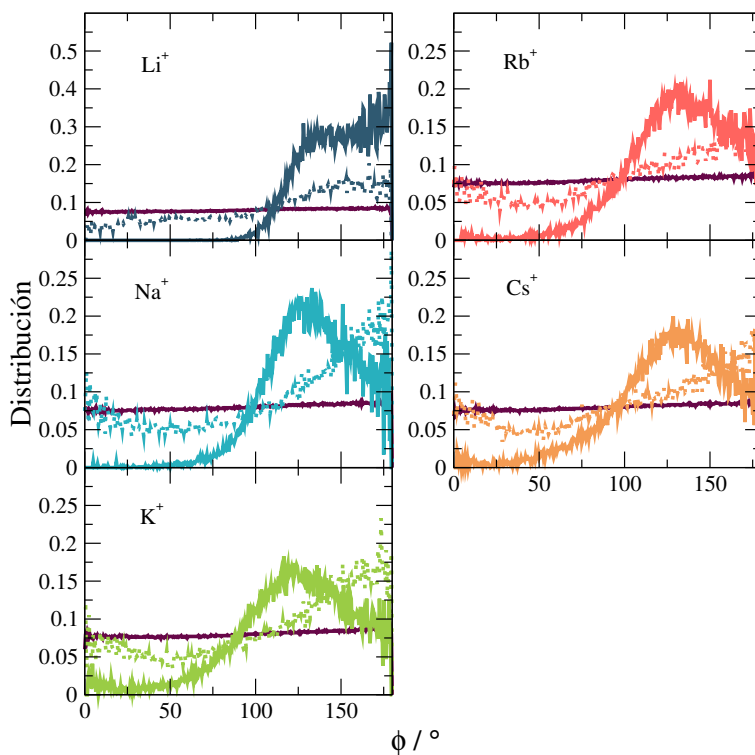
- 15682.
68. Whitfield, T. W.; Varma, S.; Harder, E.; Lamoureux, G.; Rempe, S. B.; Roux, B. J. *Chem. Theory Comput.* **2007**, 3, 2068–2082.
69. Koningsberger, R., D.C.; Prins, Ed. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*; Wiley: New York, 1988.
70. Marcus, Y. *Ion Solvation*; Wiley, Chichester, 1986.
71. Sayers, D.; Stern, E.; Lytle, F. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204–1207.
72. Stern, E. A.; Heald, S. M.; Koch, E. *Handbook of Synchrotron Radiation*; North-Holland: Amsterdam, 1983; Chapter 10.
73. Stern, E. A.; Newville, M.; Ravel, B.; Yacoby, Y.; Haskel, D. *Physica B* **1995**, 208–209, 117–120.
74. Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Albers, R. C.; Eller, M. *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 2995–3009.
75. Ankudinov, A.; Ravel, B.; Rehr, J.; Conradson, S. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 7565–7576.
76. Benfatto, M.; Natoli, C. R.; Bianconi, A.; García, J.; Marcelli, A.; Fanfoni, M.; Davoli, I. *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 5774–5781.
77. Fillipponi, A.; Cicco, A. D.; Natoli, C. R. *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 15122–15134.
78. Joly, Y. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 125120–125129.
79. Filipponi, A.; D’Angelo, P.; Pavel, N. V.; Di Cicco, A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 225, 150.
80. Palmer, B. J.; Pfund, D. M.; Fulton, J. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13393.
81. Campbell, L.; Rehr, J. J.; Schenter, G. K.; McCarthy, M. I.; Dixon, D. J. *Synchrotron Radiat.* **1999**, 6, 310.
82. Jalilehvand, F.; Spångberg, D.; Lindqvist-Reis, P.; Hermansson, K.; Persson, I.; Sandström, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 431–441.
83. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 092201(1)–092201(4).
84. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 012201(1)–012201(4).
85. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10911–10920.

- 
86. Bowron, D. T.; Krisch, M.; Barnes, A. C.; Finney, J. L.; Kaprolat, A.; Lorenzen, M. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R9223–R9227.
  87. Bergmann, U.; Wernet, P.; Glatzel, P.; Cavalleri, M.; Pettersson, L.; Nilsson, A.; Cramer, S. P. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 092107(1)–092107(4).
  88. Glezakou, V.-A.; Chen, Y.; Fulton, J. L.; Schenter, G. K.; Dang, L. X. *Theor. Chem. Acta* **2006**, 115, 86–99.
  89. Filipponi, A.; de Panfilis, S.; Oliva, C.; Ricci, M. A.; D’Angelo, P.; Bowron, D. T. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 165505(1)–165505(4).
  90. Fulton, J. L.; Pfund, D. M.; Wallen, S. L.; Newville, M.; Stern, E. A.; Ma, Y. J. *Chem. Phys.* **1996**, 105, 2161–2166.
  91. Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Vila, F. D.; Prange, M. P.; Jorissen, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 5503–5513.
  92. Carrera, F.; Torrico, F.; Richens, D. T.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 8223–8233.
  93. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; den Auwer, C.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 22, 3811–3815.
  94. Rehr, J.; Kas, J.; Prange, M.; Sorini, A.; Campbell, L. W.; Vila, F. D. *XAFS13: AIP Conference Proceedings* **2006**, 882, 85–88.
  95. Chaboy, J.; Marcelli, A.; Tyson, T. *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 11652–11661.
  96. Natoli, C. R. *EXAFS and Near Edge Structure III: Proceedings of an International Conference, Stanford, CA, July 16–20, 1984*; Springer: Berlin, 1984.
  97. Shneerson, V. L.; Saldin, D. K.; Tysoe, W. T. *Surf. Sci.* **1997**, 375, 340–352.

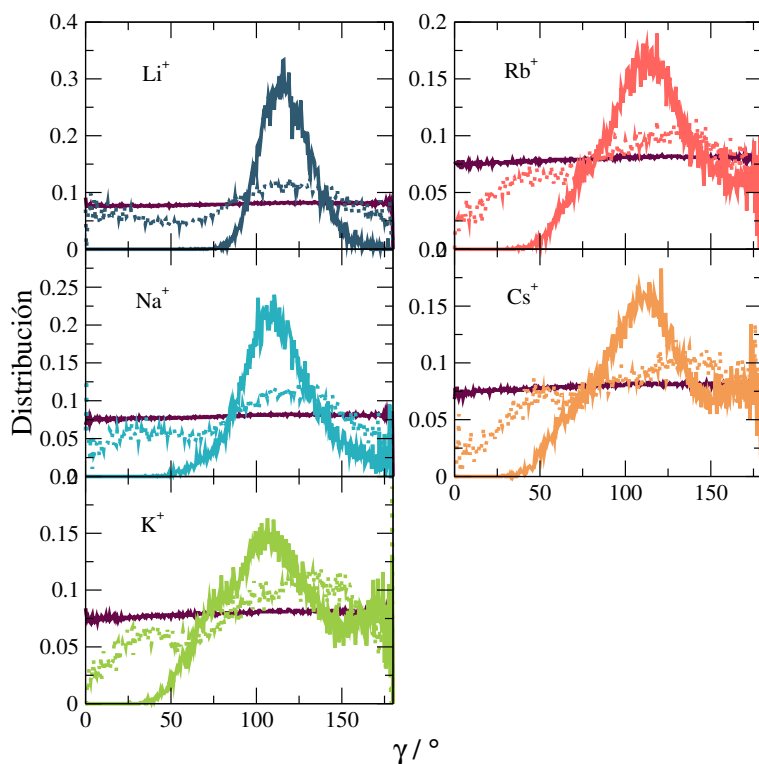
## 4.5. Información suplementaria



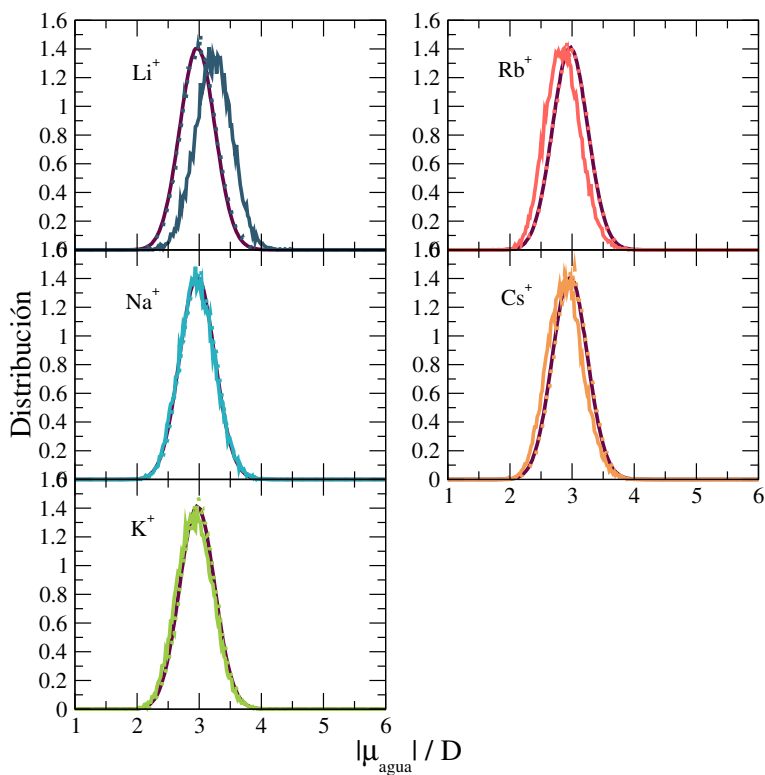
**Figura 4.11** Representación de las distribuciones del ángulo  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los alcalinos.



**Figura 4.12** Representación de las distribuciones del ángulo de inclinación,  $\phi$ , de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los alcalinos.



**Figura 4.13** Representación de las distribuciones del ángulo de inclinación,  $\gamma$ , de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los alcalinos.



**Figura 4.14** Representación de las distribuciones del dipolo del agua,  $\mu_{\text{agua}}$ , teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los alcalinos.





## Estudio de cationes lantánidos en disolución acuosa

### 5.1. Introducción

La química en disolución de los lantánidos, al igual que la de los actínidos, es un tema de gran interés debido a dos motivos principales. El primero de ellos está relacionado con la tecnología nuclear debido a la importante tarea que desempeñan dentro de la industria nuclear; la presencia de éstos en residuos procedentes de centrales nucleares, los procesos de reciclado, o la separación y almacenaje de sus residuos son un reflejo de ello. Los aspectos toxicológicos debido a envenenamientos por incorporación a cadenas tróficas tanto por causas accidentales como producidas por el hombre, o la posibilidad de que estos residuos escapen de los contenedores multibarreras y se incorporen al medioambiente son algunas de las principales inquietudes.<sup>1,2</sup> El segundo motivo es de carácter más fundamental puesto que deriva de las diferentes propiedades fisicoquímicas de los lantánidos y actínidos asociadas a peculiaridades mecano-cuánticas tales como la contracción de los orbitales 4f y 5f o la existencia de efectos relativistas en ambas series.<sup>3</sup>

Una de las características más importantes que presentan los lantánidos es lo que se conoce como *contracción lantánida*. A lo largo de la serie el llenado de los orbitales 4f causa un aumento de la carga nuclear efectiva,  $Z_{ef}^*$ ,

---

\*La  $Z_{ef}$  es la carga neta positiva que experimenta un electrón dentro de un átomo poli-

provocando una contracción en la especie química y como consecuencia, el número de moléculas de agua que rodea al ión varía de nueve a ocho.<sup>4,5</sup> El cambio en el número de hidratación tiene importantes consecuencias tanto en las moléculas de agua pertenecientes a la primera capa de hidratación como en las moléculas de agua situadas más allá de ésta. El estudio del comportamiento de lantánidos en disolución acuosa es de particular importancia para una mejor comprensión de los procesos químicos en los que estos iones están involucrados.

En muchas ocasiones los lantánidos se han utilizado como modelos del comportamiento de sus correspondientes actínidos, particularmente para los estados de valencia 3+, tales como  $\text{Ac}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Cf}^{3+}$  y  $\text{Lr}^{3+}$ . En esta tesis se ha pretendido realizar un estudio inverso, ya que con los antecedentes que existen en el grupo de investigación,<sup>6,7</sup> se dispone de la información necesaria sobre los actínidos como para que éstos nos sirvan como modelos con los que comparar los correspondientes lantánidos.<sup>8</sup>

Un punto interesante a la hora de encontrar las posibles diferencias de comportamiento entre ambas series reside en el estudio de las distancias metal-oxígeno y los números de coordinación para las dos series de acuoiones en disolución.<sup>9</sup>

En este capítulo se estudiarán los cationes lantánidos en disolución acuosa utilizando para ello simulaciones de Dinámica Molecular (MD) de dichos cationes metálicos en agua, haciendo uso de los potenciales intermoleculares descritos en el Capítulo 3.

## 5.2. Simulaciones de Dinámica Molecular

Se han realizado simulaciones que emplean el Modelo de Capas Dinámico o *Dynamical Shell Model* implementado en el programa DL-POLY.<sup>10</sup> Se ha elegido el colectivo isotérmico-isobárico (NPT) utilizando condiciones periódicas de contorno (PBC)<sup>11</sup> y aplicando la técnica de la suma de Ewald<sup>11,12</sup>

---

electrónico al ser atraído hacia el núcleo. Se puede definir como  $Z_{ef} = Z - \sigma$ , donde  $Z$  es el número atómico y  $\sigma$  es la constante de apantallamiento.

para calcular las interacciones electrostáticas.

Los sistemas considerados están compuestos por un catión lantánido más 1000 moléculas de agua. Se ha elegido una caja cúbica con condiciones de temperatura y presión de 300 K y 1 atm, respectivamente. Se emplearon los nuevos potenciales desarrollados en el Capítulo 3 basados en el modelo de Ión Hidratado Intercambiable y polarizable (ver sección 2.4.1.2 del Capítulo 2) para describir las interacciones ión-agua y el modelo flexible y polarizable MCDHO<sup>13</sup> para las agua-agua.

Se realizó una etapa de producción de 1ns para cada una de las simulaciones MD. Los sistemas de partida han sido cajas cúbicas empaquetadas haciendo uso del programa PACKMOL<sup>14,15</sup> para el caso del  $\text{La}^{3+}$  y posteriormente se ha tenido en cuenta una configuración equilibrada de la simulación con este catión para introducirla como configuración inicial en la simulación del siguiente catión, el  $\text{Sm}^{3+}$ , la cual, tras un periodo de equilibrado, nos servirá como configuración de inicio para el  $\text{Tb}^{3+}$ . Esto se ha hecho sucesivamente hasta llegar al último catión de la serie, el  $\text{Lu}^{3+}$ . El hecho de partir con una configuración inicial procedente de una simulación de un catión más próximo en la serie hace que el punto de partida sea más coherente con el sistema a tratar y que se alcance con mayor facilidad y rapidez el equilibrado del sistema.

En el Capítulo 3 se presentó el desarrollo de los potenciales de interacción de los metales lantánidos, entre otros, en disolución acuosa. En este capítulo se presentan las respectivas simulaciones y se van a llevar a cabo los diferentes análisis de los datos obtenidos en cada una de ellas.

### 5.2.1. Análisis energético

Del mismo modo a como se hizo en los alcalinos, se ha llevado a cabo un estudio energético para los cinco lantánidos analizando para ello la energía de hidratación total obtenida de las simulaciones de Dinámica Molecular junto con una visión comparativa con datos de otros autores. Los datos obtenidos para cada uno de los lantánidos junto con otras energías de hidratación procedentes de datos tanto experimentales como teóricos, se muestran en la

Tabla 5.1.

**Tabla 5.1** *Tabla comparativa de energías de hidratación (en kcal/mol) obtenidas tras las simulaciones MD de los lantánidos, con datos procedentes de diferentes autores: <sup>a</sup> ref. 16, <sup>b</sup> ref. 17, <sup>c</sup> ref. 18, <sup>d</sup> ref. 19,*

|                        | $\Delta H_{\text{hydr}} / \text{kcal mol}^{-1}$ |                     |                     |                     |                     |
|------------------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                        | nosotros  | Galera <sup>a</sup> | Spezia <sup>b</sup> | Marcus <sup>c</sup> | Marcus <sup>d</sup> |
| <b>La<sup>3+</sup></b> | -745  | -792.2              | -811.42             | -791.12             | -792.34             |
| <b>Sm<sup>3+</sup></b> | -784  | -839.0              | -851.10             | -834.13             | -835.41             |
| <b>Tb<sup>3+</sup></b> | -803  | -857.7              | -865.44             | -855.64             | -856.46             |
| <b>Dy<sup>3+</sup></b> | -814  | -867.1              | -863.77             | -860.42             | -862.20             |
| <b>Lu<sup>3+</sup></b> | -838  | -896.0              | -896.51             | -883.13             | -883.97             |

Los valores de la energía de hidratación que obtenemos de las simulaciones muestran un aumento (en valor absoluto) a medida que disminuye el tamaño del metal, así, siguiendo esta tendencia general pasamos de obtener -745 kcal/mol para el La<sup>3+</sup> a -838 kcal/mol para el Lu<sup>3+</sup>. Estos valores son ligeramente menos negativos que los obtenidos por parte de otros autores. De manera general existe muy buen acuerdo, aunque se pueden encontrar pequeñas diferencias. Si comparamos nuestros resultados con los valores experimentales obtenidos por parte de Marcus,<sup>18,19</sup> se puede observar una ligera infraestimación en la energía en nuestros datos. De manera similar sucede con Galera y col.,<sup>16</sup> cuyos datos de energía procedentes de simulaciones de Monte Carlo están en muy buen acuerdo con los que aporta Marcus,<sup>18,19</sup> reflejando de nuevo una infraestimación en nuestras energías. En este sentido, existen algunas diferencias energéticas no superiores a 53 kcal/mol. Estas diferencias observadas se mantienen dentro de lo esperado al comparar nuestros resultados con otros obtenidos tanto teórica como experimentalmente, dado que las incertidumbres experimentales también son del mismo orden de magnitud. Kowall y col.<sup>20</sup> aportan entalpías de hidratación para Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, e Yb<sup>3+</sup>, Villa y col.<sup>21</sup> también lo hacen para Nd<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>; los resultados de ambas simulaciones reflejan incrementos en la energía mayores que los nuestros respecto a los mismos datos experimentales,<sup>18,19</sup> suponiendo en algún caso incluso un 10 % de diferencia.

A diferencia de nosotros, Spezia y col.<sup>17</sup> obtienen valores de  $\Delta H_{\text{hydr}}$  que

reflejan una ligera sobreestimación comparados con los mismos datos experimentales de Marcus.<sup>18,19</sup> De manera general, Spezia y col. concluyen que el hecho de existir un aumento global (en valor absoluto) en la entalpía de hidratación, corresponde con un fortalecimiento en la interacción ión-agua a lo largo de la serie. Si nuestros resultados reflejan entalpías de hidratación ligeramente menores, de manera análoga correspondería con una interacción ión-agua más débil y por tanto, esto podría tener efectos sobre la estructura de los hidratos.

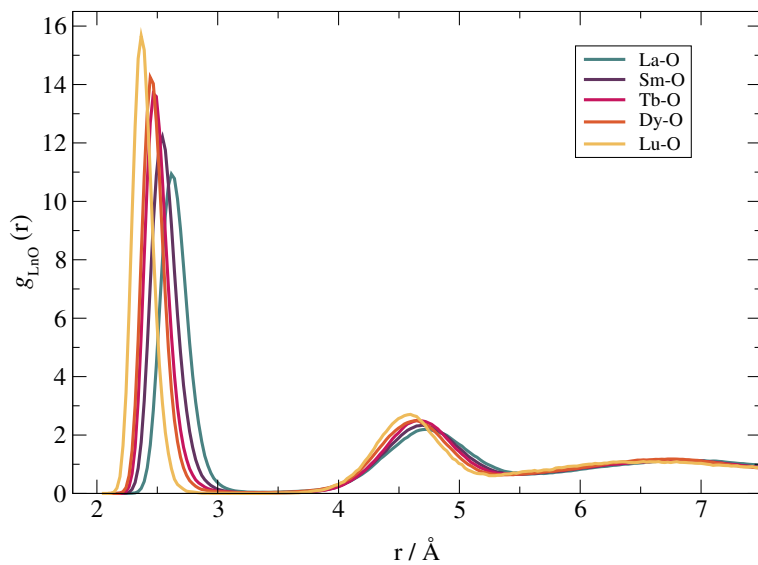
## 5.2.2. Análisis estructural

### 5.2.2.1. Análisis de las funciones de distribución radial

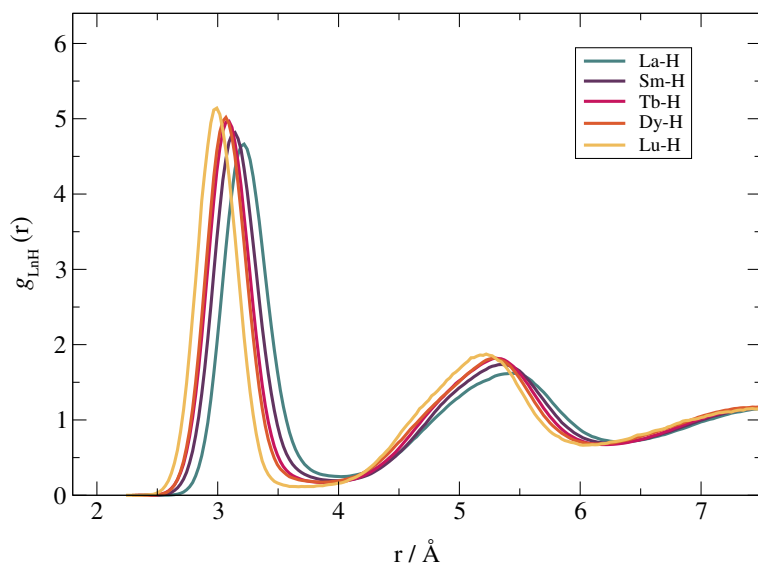
Se han calculado las RDFs Ln-O y Ln-H para los cinco lantánidos, así como el valor de los mínimos correspondientes a los rangos de la primera y segunda esfera de coordinación, los números de integración y los máximos correspondientes a las distancias Ln-O y Ln-H para cada una de las simulaciones. Dichos datos se muestran en la Tabla 5.2. Las RDFs Ln-O y Ln-H están representadas en la Figura 5.1.

Las  $g_{\text{LnO}}(r)$  muestran un primer pico bien definido centrado en 2.62, 2.54, 2.47, 2.44 y 2.37 Å para  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  respectivamente, indicando la existencia de una primera esfera de solvatación muy bien definida. Los números de integración que se obtienen tras la integración de las  $g_{\text{LnO}}(r)$  conducen al número de moléculas de agua pertenecientes a esta primera esfera de hidratación, pasando de 9.10 en el  $\text{La}^{3+}$  a 8.00 en el  $\text{Lu}^{3+}$ . Este hecho confirma a posteriori que el uso del modelo de Ión Hidratado para generar los potenciales está justificado.

A diferencia de lo que sucedía en los alcalinos donde la presencia de un segundo pico en las  $g_{\text{MO}}(r)$  no era evidente o incluso era prácticamente nulo para los alcalinos más grandes, para el caso de los lantánidos un segundo pico en la  $g_{\text{LnO}}(r)$  es claramente visible. Este hecho está directamente relacionado con las interacciones de este tipo de cationes, los cuales presentan una alta carga y son lo suficientemente fuertes como para poder orientar más de una primera esfera de solvatación de manera muy bien definida. Los máximos de estos segundos picos se sitúan entre 4.72 Å ( $\text{La}^{3+}$ ) y 4.59 Å ( $\text{Lu}^{3+}$ ), datos que reflejan un buen acuerdo con otros autores.<sup>21-25</sup> En la región comprendida



(a) Representación de las RDFs Ln-O.



(b) Representación de las RDFs Ln-H.

**Figura 5.1** Representación de las funciones de distribución radial de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular usando los potenciales desarrollados.

**Tabla 5.2** Mínimos Ln-O y Ln-H (en Å) correspondientes a los rangos de las distintas esferas de coordinación, números de coordinación y máximos correspondientes a las distancias Ln-O y Ln-H (en Å) extraídos de las RDFs obtenidas de las simulaciones de Dinámica Molecular usando los potenciales desarrollados para los lantánidos.

|             | rango 1ª esfera | $d_{\text{Ln-O}_I}$ | CN <sub>I</sub> | rango 2ª esfera | $d_{\text{Ln-O}_{II}}$ | CN <sub>II</sub> |
|-------------|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------|
| <b>La-O</b> | 0.00-3.41       | 2.62                | 9.10            | 3.34-5.54       | 4.72                   | 29.33            |
| <b>La-H</b> | 0.00-4.02       | 3.21                | 20.09           | 4.02-6.35       | 5.44                   | 75.94            |
| <b>Sm-O</b> | 0.00-3.34       | 2.54                | 8.80            | 3.34-5.52       | 4.70                   | 28.65            |
| <b>Sm-H</b> | 0.00-3.97       | 3.14                | 19.45           | 3.97-6.27       | 5.34                   | 73.81            |
| <b>Tb-O</b> | 0.00-3.28       | 2.47                | 8.60            | 3.28-5.44       | 4.65                   | 27.94            |
| <b>Tb-H</b> | 0.00-3.89       | 3.09                | 18.61           | 3.89-6.21       | 5.30                   | 72.30            |
| <b>Dy-O</b> | 0.00-3.24       | 2.44                | 8.50            | 3.29-5.34       | 4.64                   | 26.58            |
| <b>Dy-H</b> | 0.00-3.84       | 3.06                | 17.78           | 3.84-6.11       | 5.27                   | 68.42            |
| <b>Lu-O</b> | 0.00-3.13       | 2.37                | 8.00            | 3.13-5.27       | 4.59                   | 25.59            |
| <b>Lu-H</b> | 0.00-3.72       | 2.99                | 16.69           | 3.72-6.03       | 5.21                   | 66.19            |

entre 5.5 y 7.5 Å de las  $g_{\text{LnO}}(r)$  de la Figura 5.1(a) se puede observar un tercer pico muy débil que sugiere la existencia de una tercera esfera de solvatación muy poco definida para estos cationes. Hecho que ya fue observado por Bopp y col.<sup>26</sup> en un estudio de  $\text{La}^{3+}$ .

La existencia de dos picos bien definidos en las RDFs refleja un excelente acuerdo con los datos obtenidos tanto teórica como experimentalmente por parte de otros autores.<sup>21-25</sup> Rode y col. analizan la estructura del  $\text{La}^{3+}$  haciendo uso de una Dinámica QMCF (*Quantum Mechanical Charge Force*)<sup>23</sup> que anteriormente había sido estudiada por medio de una simulación QM/MM.<sup>22</sup> En la última revisión, Rode y col. exponen que las capas de hidratación están igualmente bien definidas como anteriormente ya indicaban, pero el mínimo de la  $g_{\text{LnO}}(r)$  entre la primera y la segunda no decae hasta cero, con lo que explican un mayor intercambio de moléculas de agua que en el estudio previo. De acuerdo con nuestros resultados también encuentran un tercer pico débil indicando una tercera esfera de hidratación muy poco definida. Asimismo, Spezia y col.<sup>24</sup> también destacan dos picos muy bien definidos en la  $g_{\text{LnO}}(r)$  del  $\text{Lu}^{3+}$  mientras que el tercer pico se encuentra de forma muy difusa. Este comportamiento es el que encuentran la mayoría de autores que estudian sistemas tan fuertemente orientadores como los lantánidos.

Existe una larga lista de autores que estudian tanto a nivel teórico como experimental el comportamiento estructural de los lantánidos en disolución acuosa. Para tener una visión más amplia de los resultados, hemos recogido en la Tabla 5.3 los datos obtenidos por parte de algunos autores junto con los obtenidos por nosotros en las simulaciones MD.

**Tabla 5.3** Tabla comparativa de distancias Ln-O (en Å) y números de coordinación dados entre paréntesis referidos a la primera esfera de coordinación obtenidos en las simulaciones MD de los lantánidos, con datos procedentes de diferentes autores: <sup>a</sup> ref. 27, <sup>b</sup> ref. 28–30, <sup>c</sup> ref. 24, <sup>d</sup> ref. 31.

|                        | $d_{\text{Ln-O}_1} / \text{Å (CN)}$ |                       |                       |                     |                     |
|------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
|                        | nosotros                            | D'Angelo <sup>a</sup> | Sppeding <sup>b</sup> | Spezia <sup>c</sup> | Ohtaki <sup>d</sup> |
| <b>La<sup>3+</sup></b> | 2.62 (9.10)                         | 2.60(9.10)            | 2.58(9.13)            | 2.52(9.02)          | -                   |
| <b>Sm<sup>3+</sup></b> | 2.54 (8.80)                         | 2.49(9.00)            | 2.47(8.80)            | 2.46(9.00)          | 2.45(9.3)           |
| <b>Tb<sup>3+</sup></b> | 2.47 (8.60)                         | 2.44(9.00)            | 2.41(8.18)            | 2.37(8.59)          | 2.39(7.5)           |
| <b>Dy<sup>3+</sup></b> | 2.44 (8.50)                         | 2.43(9.00)            | 2.40(7.93)            | 2.36(8.36)          | 2.37(8.1)           |
| <b>Lu<sup>3+</sup></b> | 2.37 (8.00)                         | 2.35(8.20)            | 2.37(7.97)            | 2.32(8.01)          | 2.31(7.7)           |

De acuerdo con la literatura, se encuentra la evidencia de que el número de moléculas de agua en la primera capa de hidratación disminuye a lo largo de la serie, pasando de un número de coordinación 9 para La<sup>3+</sup> a 8 para el último átomo de la serie, el Lu<sup>3+</sup>. Desde hace ya algún tiempo, la explicación estándar al cambio en la coordinación de 9 a 8 era la llamada ruptura del gadolinio (o del inglés *gadolinium break*).<sup>28–30,32–34</sup> De acuerdo con este modelo, el número de coordinación tiene una variación discontinua de 9 a 8 debido al cambio repentino en las propiedades termodinámicas dentro de la serie. Existen otros muchos autores<sup>20,21,24,35–38</sup> que establecen una modificación más progresiva en el número de coordinación a lo largo de la serie. En contraposición a lo anterior, un estudio de dinámica molecular realizado por Floris y Tani<sup>39</sup> donde se investigaba la hidratación de Nd<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, no mostraba ningún cambio en el número de coordinación a lo largo de la serie.

Nuestros resultados muestran una disminución progresiva en el número de aguas que rodean al catión en una primera esfera de hidratación, siendo los números de coordinación 9.10, 8.80, 8.60, 8.50 y 8.00 para La<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> y Lu<sup>3+</sup>, respectivamente. Estos datos muestran un buen acuerdo frente a los encontrados por Spezia y col.<sup>24</sup> en un estudio de Dinámica Mo-



lecular con un potencial polarizable que obtuvo incluso una coordinación ligeramente superior a 9 para el  $\text{La}^{3+}$ . De igual manera, Rode y col.<sup>23</sup> encuentran una coordinación de 9.5, resultado muy similar al obtenido en estudio EXAFS<sup>40</sup> el cual indica una coordinación 9.2. D'Angelo y col.<sup>27</sup> también encuentran una coordinación ligeramente superior a 9 para el  $\text{La}^{3+}$  obteniendo 9.10. La desfasada coordinación 12 para el  $\text{La}^{3+}$  obtenido por Solera y col.,<sup>41</sup> ya ha sido corregido por varios autores: Merbach,<sup>35,42,43</sup> Persson y col.<sup>44</sup> y Allen y col.<sup>40</sup>

La coordinación que obtenemos para el  $\text{Sm}^{3+}$  ha sido 8.80, dato que está en perfecto acuerdo con el encontrado por Spedding y col.<sup>30</sup> Sin embargo, sus resultados muestran una disminución repentina en el número de coordinación siendo 8.18 y 7.93 los resultados para  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  respectivamente a diferencia de los 8.60 y 8.50 obtenidos por nosotros. Contrario a esto, D'Angelo y col.<sup>27</sup> indican que la coordinación para  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  es 9.00 para ambos casos.

En el caso del  $\text{Lu}^{3+}$  existe menor dispersión en los resultados. Spezia y col.<sup>24</sup> aportan una coordinación de 8.01, resultado que concuerda con el de 8.00 que nosotros encontramos. De manera similar D'Angelo y col.<sup>27</sup> obtiene un número de coordinación de 8.20. Por otro lado, el número de coordinación 7.7 encontrado por Ohtaki y col.<sup>31</sup> y los 7.97 obtenidos por Spedding y col.,<sup>30</sup> se sitúan ambos ligeramente por debajo de nuestros resultados.

En lo que a distancias catión-agua se refiere, los resultados que nosotros obtenemos se sitúan ligeramente por encima, (entre 0.01 y 0.05 Å) respecto a los resultados experimentales EXAFS obtenidos por D'Angelo y col.<sup>27</sup> En el caso del  $\text{La}^{3+}$  encontramos una distancia La-O de 2.62 Å, resultado que concuerda con los 2.61 Å que obtiene Rode y col.<sup>23</sup> a través de una simulación *ab initio*. Análogamente, D'Angelo y col.<sup>27</sup> encuentran por medio de un análisis EXAFS una distancia La-O de 2.60 Å, resultado que se sitúa 0.02 Å por debajo del nuestro.

En el caso del  $\text{Sm}^{3+}$  es donde encontramos una mayor diferencia con respecto a otros autores. La distancia Sm-O que nosotros obtenemos es 2.54 Å, esto es 0.05 Å de diferencia respecto al dato de D'Angelo y col.<sup>27</sup> Sin embargo, en una investigación de Kuta y Clark<sup>45</sup> donde, mediante métodos QM, estudiaban la geometría de los hidratos de lantánidos trivalentes, obtuvieron un

distancia para el hidrato de  $\text{Sm}^{3+}$  con 9 moléculas de agua de 2.52 Å, resultado muy similar al encontrado por nosotros.

Por otro lado, las distancias que obtenemos para los cationes  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  son 2.47 y 2.44 Å respectivamente. Estas distancias, aunque ligeramente más largas, están en buen acuerdo con los resultados encontrados por los distintos autores. Del mismo modo, la distancia Lu-O es muy similar a los resultados procedentes tanto de estudios teóricos como experimentales. La distancia Lu-O que nosotros obtenemos es 2.37 Å, resultado que contrasta muy bien con los 2.37 Å obtenidos por Spezia y col.<sup>24</sup> e incluso con los 2.35 Å que encuentra D'Angelo<sup>27</sup> con quien de nuevo diferimos en 0.02 Å.

#### 5.2.2.2. Análisis de otras propiedades estructurales

De manera análoga a como se hizo en el capítulo anterior, en este apartado se llevará a cabo un estudio de propiedades estructurales tales como el ángulo HOH de la molécula de agua, los parámetros orientacionales o el dipolo del agua.

Se han tenido en cuenta 2500 configuraciones extraídas de cada una de las simulaciones MD bajo el colectivo NVT para un sistema formado por un ión y 1000 moléculas de agua. El motivo de haber realizado estas simulaciones bajo el colectivo NVT no es otro que el de preservar la homogeneidad en el volumen de cada uno de los distintos *snapshots* con objeto de evitar el reescalado en la dimensión del sistema y con ello simplificar el tipo de análisis. Las simulaciones se llevaron a cabo teniendo en cuenta los potenciales desarrollados en el Capítulo 3 y eligiendo una caja cúbica cuya longitud reprodujera la densidad del agua a 300 K, es decir, 0.997 g/cm<sup>3</sup>. La longitud de cada una de las cajas se muestra en la Tabla 5.4.

Considerando las trayectorias anteriores, se van a estudiar los siguientes parámetros:

- a) *Ángulo  $\widehat{HOH}$  de la molécula de agua.* En la Figura 5.2(a) se representa la variación del ángulo  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua en función de la distancia al ión (distancia M-O). La Figura 5.2(b) muestra la distribución de valores para el ángulo  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua teniendo

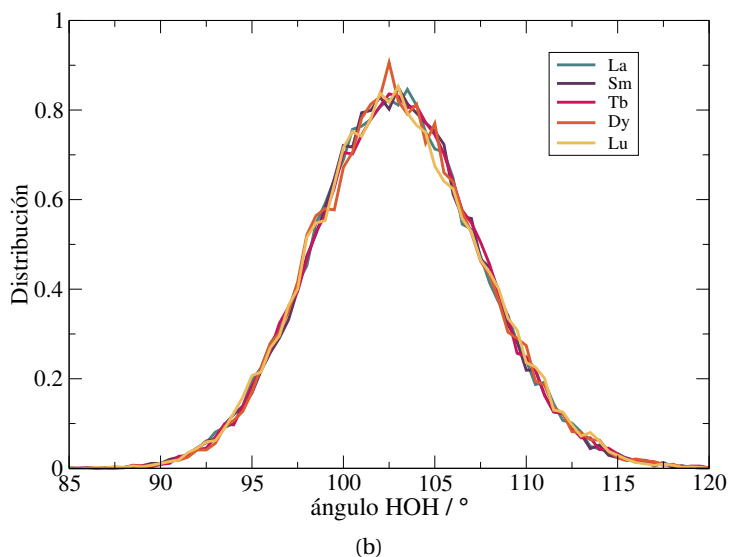
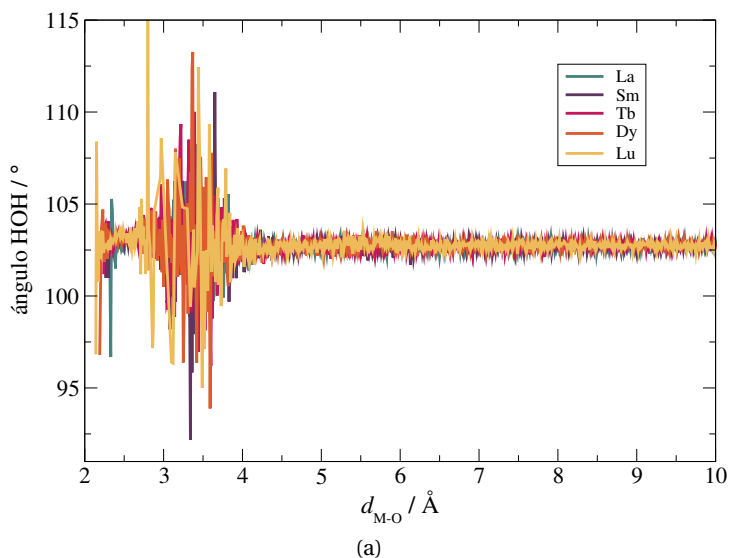
**Tabla 5.4** Longitud de las cajas (en Å) de las simulaciones NVT para cada uno de los lantánidos.

|                        | $L_{\text{caja}} / \text{Å}$ |
|------------------------|------------------------------|
| <b>La<sup>3+</sup></b> | 31.1450004                   |
| <b>Sm<sup>3+</sup></b> | 31.1515561                   |
| <b>Tb<sup>3+</sup></b> | 31.1564582                   |
| <b>Dy<sup>3+</sup></b> | 31.1584998                   |
| <b>Lu<sup>3+</sup></b> | 31.1656292                   |

en cuenta la primera esfera de hidratación. Por un lado, tratándose incluso de cationes trivalentes sigue sin apreciarse ningún cambio en el ángulo  $\widehat{HOH}$  al variar la distancia M-O, es decir, la estructura intramolecular de las moléculas de agua no se ve afectada ante la proximidad de un catión altamente cargado. Por otro lado, se sigue observando una gran similitud entre las distribuciones de ángulos  $\widehat{HOH}$  para cada uno de los lantánidos. De nuevo, se ha representado para cada uno de los lantánidos la dispersión del ángulo  $\widehat{HOH}$  teniendo en cuenta la primera y segunda capa de hidratación, las cuales reflejan valores muy semejantes a los encontrados en las moléculas de agua del bulk (ver Figura 5.22 de la Información Suplementaria).

En la Figura 5.2(a), se puede observar la existencia de una zona entre 2.7 y 4.0 Å donde la variación del ángulo  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua se estima con mucho ruido. Este hecho responde a la baja estadística que existe debido a la ausencia de moléculas de agua en esta zona, la cual se puede denominar "*depletion zone*".

- b) *Parámetros orientacionales.* En la Figura 4.3 de Capítulo 4, se representan los parámetros orientacionales expresados en función de los ángulos  $\phi$  y  $\gamma$ . En la figura 5.3(a) se representa el ángulo de inclinación,  $\phi$ , en función de la distancia M-O para cada uno de los lantánidos. En la figura 5.3(b) se han representado las distribuciones para el ángulo  $\phi$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación. En la primera de ellas se observa que la distorsión que sufre el ángulo  $\phi$  es mucho mayor a distancias próximas al ión que a distancias mayores. Los datos obtenidos de las distribuciones muestran un aumento del ángulo  $\phi$  a medida

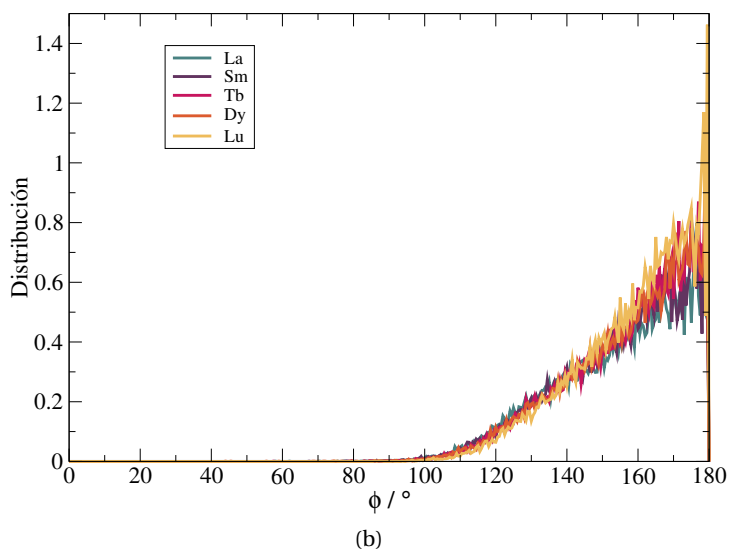
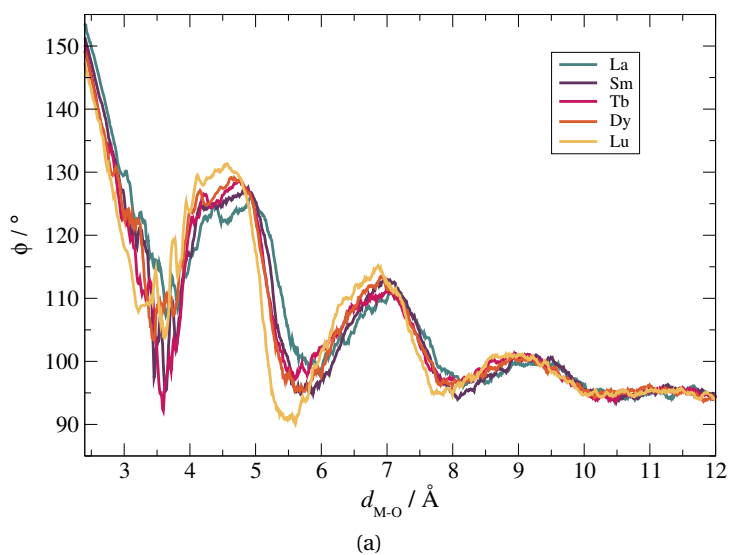


**Figura 5.2** Representación de los efectos que tienen lugar en el ángulo  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua en función del tipo de catión lantánido considerado y de la distancia M-O. (a) Variación del ángulo  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua en función de la distancia al ión. (b) Distribuciones de valores de los ángulos  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.

que nos desplazamos de izquierda a derecha en la serie lantánida, siendo los valores 142.8, 143.9, 144.9, 145.8 y 147.3° para  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , respectivamente. Estos resultados reflejan cómo a medida que aumenta el carácter polarizante del catión, éste tiene la capacidad de orientar más fuertemente las moléculas de agua de su entorno más próximo y por ello, aumenta la disposición de dichas moléculas de agua dirigidas en orientación ión-dipolo hacia el catión. Estos resultados se encuentran en muy buen acuerdo con los obtenidos por parte de Villa y col.<sup>21</sup> quienes comparan diferentes propiedades de algunos lantánidos en disolución acuosa.

El ángulo de inclinación  $\phi$  viene definido por las interacciones catión-agua, por las interacciones de repulsión entre las moléculas de agua de la primera capa de hidratación y por los puentes de hidrógeno que forman éstas con las de segunda capa. Teniendo esto en mente, una manera interesante de ver el efecto que tiene un ión sobre las moléculas de agua de su entorno, sería variando las propiedades de dicho ión tales como la carga y el radio iónico. Nuestros resultados muestran un aumento del ángulo de inclinación a medida que disminuye el radio iónico, es decir, la capacidad orientadora aumenta al pasar de  $\text{La}^{3+}$  a  $\text{Lu}^{3+}$ . Yamaguchi y col.<sup>46</sup> comparan los resultados obtenidos en algunos de los lantánidos trivalentes con datos procedentes de metales con carga +1 y +2 y concluyen que el aumento significativo del ángulo de inclinación al pasar de iones mono o divalentes a iones trivalentes, se atribuye al aumento de las interacciones electrostáticas catión-agua en estos últimos. Este efecto es el mismo que nosotros encontramos al pasar de cationes alcalinos monovalentes a cationes trivalentes como los lantánidos.

En la Figura 5.4(a) se representa el ángulo  $\gamma$  en función de la distancia M-O para cada uno de los lantánidos. De nuevo se puede observar que la distorsión que sufre este otro parámetro orientacional es mucho mayor a distancias próximas al ión que a distancias mayores. En la Figura 5.4(b) se han representado las distribuciones para el ángulo  $\gamma$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación siendo los valores de los máximos 118.4, 118.7, 119.1, 119.9 y 120.9° para  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$



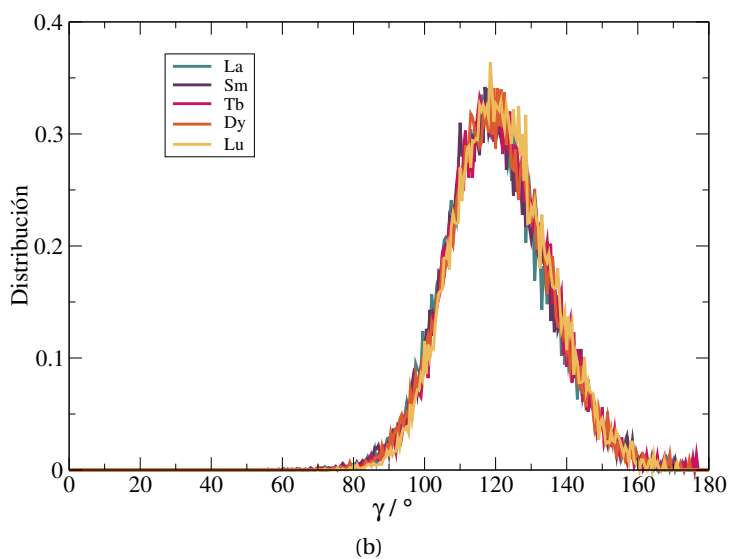
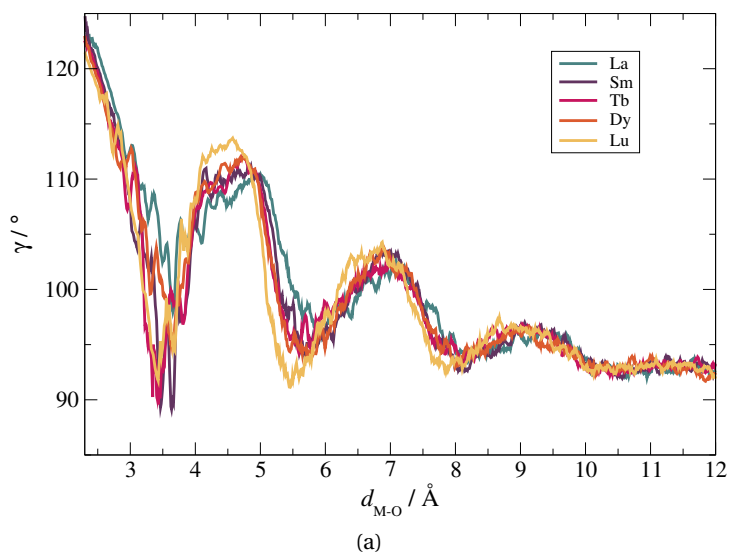
**Figura 5.3** (a) Representación del ángulo de inclinación,  $\phi$ , en función de la distancia Ln-O. (b) Representación de las distribuciones para el ángulo  $\phi$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.

y  $\text{Lu}^{3+}$ , respectivamente, es decir, la tendencia de  $\gamma$  al desplazarnos de izquierda a derecha en la serie sigue siendo, aunque de un modo más suave que  $\phi$ , aumentar dicho ángulo. Estos resultados refuerzan la idea de que las moléculas de agua que forman parte del entorno próximo de este tipo de cationes, sufren una mayor atracción a medida que aumenta el carácter polarizante del catión. Además, estos datos muestran cómo el ángulo  $\gamma$  cuenta con valores muy cercanos a  $120^\circ$ , indicando una clara orientación de las moléculas de agua en punta de flecha dirigida hacia el ión, siendo este valor el que tiene un mayor peso estadístico dentro de la primera esfera de solvatación. A la vista de ambos parámetros orientacionales, el ángulo  $\gamma$  aumenta en  $\sim 2.5^\circ$  al pasar de  $\text{La}^{3+}$  a  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\phi$  lo hace en  $\sim 4.5^\circ$ , por ello, cabe destacar que el carácter polarizante de estos cationes tiene un efecto más notable sobre el ángulo de inclinación que sobre el ángulo  $\gamma$ .

En las Figuras 5.23 y 5.24 de la Información Suplementaria se muestran las distribuciones de los ángulos  $\phi$  y  $\gamma$  en función de la primera capa de hidratación, la segunda y las moléculas de agua del bulk. A diferencia de lo que sucedía en las distribuciones de ángulos  $\widehat{HOH}$ , en éstas se aprecia una clara distinción entre la primera capa de hidratación, la segunda y el seno de la disolución. Al igual que sucedía en los alcalinos, se puede observar cómo las moléculas de agua de la primera capa de hidratación tienen una distribución más marcada y por el contrario, los valores de estos ángulos para la segunda capa y para el seno de la disolución están mucho más dispersos, sin mostrar una disposición preferencial. De nuevo se pone de manifiesto que las moléculas de agua de la primera capa de hidratación son las más sensibles a efectos de los distintos cationes.

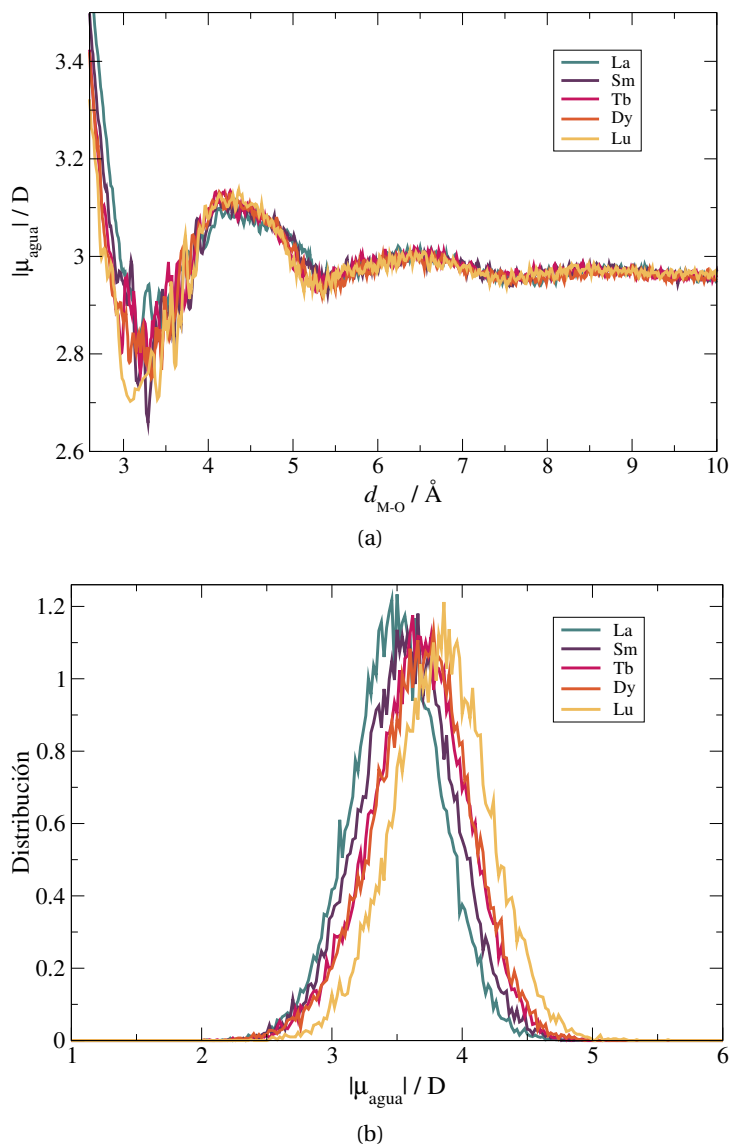
- c) *Momento dipolar de las moléculas de agua.* En la Figura 5.5(a) se muestra la variación del módulo del momento dipolar de las moléculas de agua,  $|\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}|$ , respecto a la distancia de éstas al ión para cada uno de los lantánidos. En la Figura 5.5(b) están representadas las distribuciones de  $|\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}|$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.

Los valores de los máximos del momento dipolar que se obtienen de las



**Figura 5.4** (a) Representación del ángulo  $\gamma$  en función de la distancia Ln-O. (b) Representación de las distribuciones para el ángulo  $\gamma$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.





**Figura 5.5** (a) Representación del momento dipolar del agua,  $|\mu_{\text{H}_2\text{O}}|$ , en función de la distancia M-O. (b) Representación de las distribuciones para  $|\mu_{\text{H}_2\text{O}}|$  teniendo en cuenta la primera esfera de hidratación.

distribuciones para las moléculas de agua de primera capa de hidratación corresponde a 3.49, 3.56, 3.65, 3.76 y 3.83 D para  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , respectivamente. El valor del dipolo del agua que predice el modelo MCDHO es de 3.01 D.<sup>13</sup> Por un lado, estos resultados reflejan la distorsión que sufren las moléculas de agua a medida que las interacciones electrostáticas catión-agua se ven favorecidas como respuesta al aumento del carácter polarizante del catión al que están solvatando. Estos resultados se encuentran en perfecto acuerdo con los encontrados por Villa y col.,<sup>21</sup> quienes evidencian un aumento en el momento dipolar de las moléculas de agua de primera capa al pasar de  $\text{Nd}^{3+}$  a  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . El efecto del campo eléctrico del ión sobre las moléculas de agua de su entorno es un tema de suma importancia. Existen estudios sobre la hidratación de cationes mono y divalentes<sup>47–49</sup> donde el momento dipolar de las moléculas de agua de la primera capa de hidratación resulta ser prácticamente idéntico al del resto de moléculas del bulk debido al papel dominante de las interacciones agua-agua, tomando incluso valores más pequeños,<sup>50</sup> de hecho, este resultado es idéntico al que nosotros obtenemos en los alcalinos. Sin embargo, para cationes altamente cargados, la influencia que ejercen éstos sobre las moléculas de agua de la primera capa es tan grande que el ión hidratado puede considerarse como una especie molecular. Aquí, adquiere especial importancia el Modelo de Ión Hidratado (ver Sección 2.4.1.2 del Capítulo 2) desarrollado en nuestro grupo, cuya hipótesis principal es precisamente la consideración del conjunto formado por el catión metálico más su primera capa de solvatación como la especie interaccionante con el disolvente.<sup>6,7,51–55</sup> Algunos autores exponen incluso que es tal la influencia que pueden ejercer algunos cationes altamente cargados sobre las moléculas de agua, que podrían provocar incluso la ruptura de los enlaces O-H.<sup>56–58</sup>

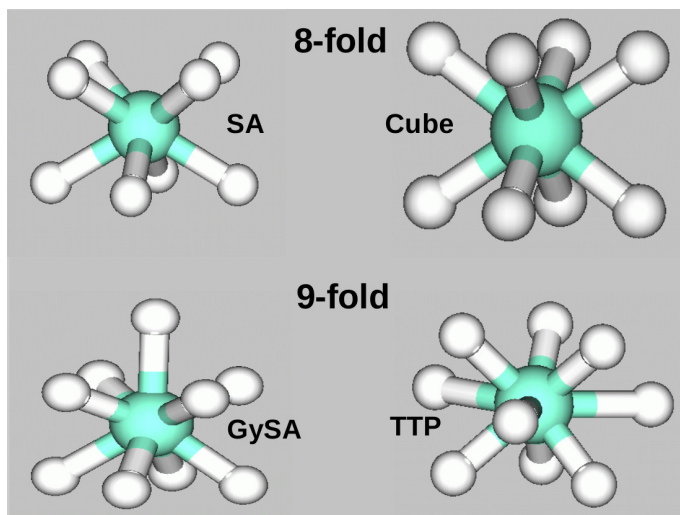
Por otro lado, además del tipo de catión, la distancia de las moléculas de agua a éste también es un factor determinante en los resultados obtenidos. El momento dipolar de las moléculas de agua más cercanas al ión presenta valores más grandes que las situadas en posiciones más alejadas; a medida que la distancia M-O se incrementa, se puede observar cómo el valor del momento dipolar va disminuyendo. A distancias

largas, el momento dipolar se reproduce de manera adecuada llegando a un valor cercano a 3.00 D. Este efecto es el mismo que encuentra Terrier y col.<sup>59</sup> en el caso del  $\text{La}^{3+}$ , quienes explican que la alta carga de este catión es capaz de polarizar tanto las moléculas de agua de la primera capa de hidratación, que éstas adquieren un momento dipolar aproximadamente 0.5 D más grande que el resto de moléculas del bulk. Del mismo modo, Villa y col.<sup>21</sup> también encuentran esta diferencia de polarización al estudiar  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  en disolución acuosa. De hecho, algunos autores advierten que para que las moléculas de agua se consideren como parte del bulk, deben tener un momento dipolar máximo de 3.00D.<sup>60</sup> Para observar mejor este efecto, se ha representado en la Figura 5.25 de la Información Suplementaria la distribución para cada uno de los lantánidos la  $|\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}|$  de la primera capa de hidratación, de la segunda y del bulk.

### 5.2.2.3. Análisis de las geometrías promedio de los acuoiones

Las herramientas experimentales más ampliamente usadas en la determinación de la estructura de hidratación de iones en disolución están fundamentalmente asociadas a distancias ion-agua y números de hidratación<sup>9,61,62</sup> junto con algunas propiedades complementarias como son espectros vibracionales o electrónicos, así como propiedades dinámicas, o espectros XANES.<sup>9,19,31,63</sup> Sin embargo es difícil interpretar parte de estos resultados en conexión con la geometría de los poliedros ideales, ya que es frecuente que la dinámica del estado líquido a temperaturas próximas a la ambiente ofrezcan una considerable fluctuación estructural que distorsione la nítida información derivada de una estructura cristalina.<sup>36,64</sup> Es por esta razón que la búsqueda de relaciones directas entre las estructuras modelos presentadas por los diferentes sólidos ideales y funciones de distribución angular hayan constituido una de las vías más comunes para tratar de establecer a qué poliedro de coordinación se asemeja más el acuoion presente en disolución. En el contexto de los cationes lantánidos analizados, los números de coordinación en que éstos se mueven son 8 y 9. Hay un gran número de sólidos ideales que están asociados a estas dos coordinaciones, no obstante por razones de simplicidad en la Figura 5.6 hemos representado sólo dos de cada coordinación que surgen de una selección previa, donde se han descartado distribuciones discretas muy alejadas de las que acostumbran a adoptar los acuoiones en es-

tado sólido. Del análisis de estructuras cristalinas de los acuoiones y comparaciones realizadas previamente por otros autores<sup>36,65–67</sup> nos hemos centrado en el Antiprisma Cuadrado (SA, *Square Antiprism*) y el Cubo (*Cube*) para la coordinación 8, y en el Prisma Trigonal Triapuntado (TTP, *Tricapped Trigonal Prism*) y el Antiprisma Cuadrado Gyro-apuntado (GySA, *Gyro-elongated Square Antiprism*) para la coordinación 9.



**Figura 5.6** Geometrías de dos Poliedros Ideales de Coordinación 8, Antiprisma Cuadrado (SA) y Cubo, y de dos de Coordinación 9, Prisma trigonal triapuntado (TTP) y Antiprisma cuadrado giro-apuntado (GySA).

La distribución de ángulos  $\widehat{OMO}$  incluye una correlación a tres centros en estos sólidos rígidos unívoca que por tanto contiene una información discreta útil para poder comparar con la información de las distribuciones angulares promediadas (ADF, *Angular Distribution Function*) derivadas del análisis estructural de la simulación. Para que la comparación entre la ADF de una simulación con las de un sólido ideal de una coordinación dada tengan sentido, es preciso realizar una selección previa de un grado de coordinación dado para los *snapshots* incluidos en las ADFs. La Tabla 5.5 muestra dos iones representativos de la serie lantánida desarrollados en esta tesis,  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , que son representativos de los casos extremos de enea- y octa-coordinación, junto con dos actínidos estudiados precedentemente,<sup>7,68</sup>  $\text{Ac}^{3+}$  y  $\text{Cf}^{3+}$ , los cuales también son representativos de la enea- y octa-coordinación respectivamente. Por tanto la comparación entre ADFs de las simulaciones y los sólidos

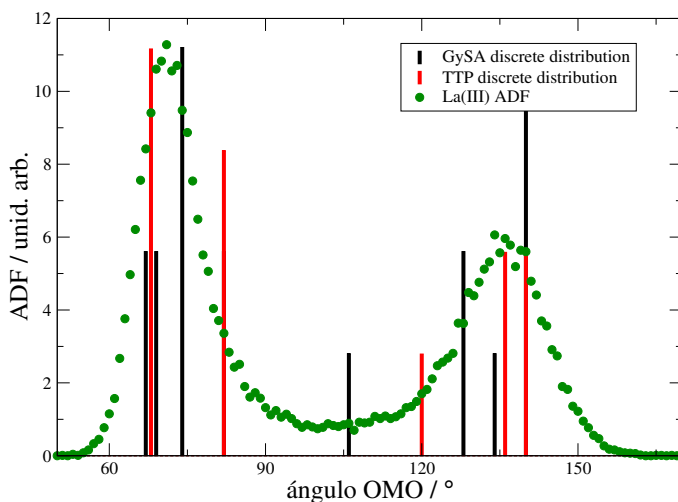
cristalinos se lleva a cabo incluyendo en las ADFs sólo la información de los *snapshots* correspondientes a un número de coordinación dado. La Figura 5.7 muestra el análisis habitual realizado para el caso de coordinación 9 de  $\text{La}^{3+}$  con los dos sólidos ideales de esa coordinación mostrados en la Figura 5.6, TTP y GySA. Los dos sólidos ideales suministran una información discreta y precisa, el número de ángulos  $\widehat{OMO}$  presentes en un poliedro con 9 vértices es 36, correspondientes a las posibles combinaciones de tomar un par de vértices de entre un total de nueve. La repetición de determinados valores de ángulos permite construir unas distribuciones discretas (barras negras y rojas en la Figura 5.7) para cada tipo de poliedro ideal. Por el contrario, la natural fluctuación de las moléculas de agua entorno al catión central en la disolución, conduce a una distribución continua de ángulos que es lo recogido en la correspondiente ADF para un número de coordinación dado, tal y como se muestra en la Figura 5.7 con la línea punteada.

**Tabla 5.5** *Tabla de frecuencia de acuoiones de distinta coordinación encontrados en las simulaciones para distintos cationes trivalentes actínidos y lantánidos. <sup>a</sup> ref. 68, <sup>b</sup> ref. 7*

| $\text{M}^{3+}$   | $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7^{3+}$ | $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ | $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ | $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ |
|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| $\text{La}^{3+}$  |                                       | 4                                     | 888                                   | 108                                      |
| $\text{Ac}^{3+a}$ | 4                                     | 1358                                  | 2623                                  | 15                                       |
| $\text{Cf}^{3+b}$ | 793                                   | 3207                                  |                                       |  |
| $\text{Lu}^{3+}$  | 15                                    | 979                                   | 6                                     |  |

La comparación que puede establecerse es de carácter cualitativo, y ciertamente es difícil descartar una de ellas, ya que las semejanzas y diferencias con las ADFs dependen de la región de ángulos considerados.<sup>65</sup> No obstante la experiencia derivada de la resolución del estado sólido para esta coordinación, donde mayoritariamente se ha identificado la coordinación TTP, ha hecho señalar a varios autores la coordinación TTP como la más probable en disolución para la coordinación 9.<sup>36,66,69</sup>

El paso que hemos adoptado para salir de esta incertidumbre en la comparación entre las ADFs y las distribuciones discretas derivadas de las diferentes geometrías de coordinación de sólidos ideales, ha sido el de establecer un procedimiento que permita convertir la distribución discreta de los sólidos ideales en una distribución continua, de acuerdo a la información mecano-



**Figura 5.7** ADF del acuoion de  $\text{La}^{3+}$  y distribuciones discretas de los poliedros ideales de coordinación 9, Prisma trigonal triapuntado (TTP) y Antiprisma cuadrado giro-apuntado (GySA).

cuántica que pueda obtenerse de los correspondientes complejos metálicos. La idea básica es relacionar las constantes de fuerza de los modos normales asociados a flexiones que principalmente involucren unos ángulos  $\widehat{OMO}$  dados, con la correspondiente asignación de semianchura del pico discreto del sólido ideal. Esta asociación no es completamente nueva, ya que tanto la determinación de las estructuras cristalinas y la cuantificación de los elipsoides de temperatura, como la estimación teórica de los factores de Debye-Waller de caminos de retrodispersión en espectroscopía de absorción de rayos-X, se basa en análisis de frecuencias de vibración para establecer una conexión entre fluctuación estructural y vibración molecular.<sup>70</sup> En nuestro procedimiento se asocia una función lorentziana a cada una de las líneas discretas de un sólido ideal según la expresión:

$$\mathcal{L}(\theta_o) = \frac{A}{\pi} \frac{\Gamma}{2(\theta - \theta_o)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (5.1)$$

La lorentziana se centra en el valor del ángulo  $\theta_o$  correspondiente a uno de los valores de ángulo  $\widehat{OMO}$  del poliedro ideal del que se trate.  $\Gamma$  contiene la información de la anchura de la lorentziana que expresamos en términos de  $\Delta\theta$ , es decir, la semianchura de ésta. Esta semianchura la hacemos inversamente proporcional a la constante de fuerza del modo normal que mejor

represente la vibración molecular donde se varía el ángulo  $\widehat{OMO}$ . Si varios modos normales incorporan la modificación de un tipo de ángulo dado, se tomará el valor promedio de las constante de fuerza asociadas,  $\bar{k}$ . Para estimar el factor de proporcionalidad entre la constante de fuerza y la semianchura asignable a la lorentziana, se han examinado los picos mejor definidos en las ADFs de las simulaciones, y se ha visto que hay una aceptable constancia en el producto:

$$\bar{k}\Delta\alpha = \text{cte} \quad (5.2)$$

lo que facilita la estimación de las semianchuras en la construcción de las distintas distribuciones continuas de los poliedros ideales de una coordinación dada.

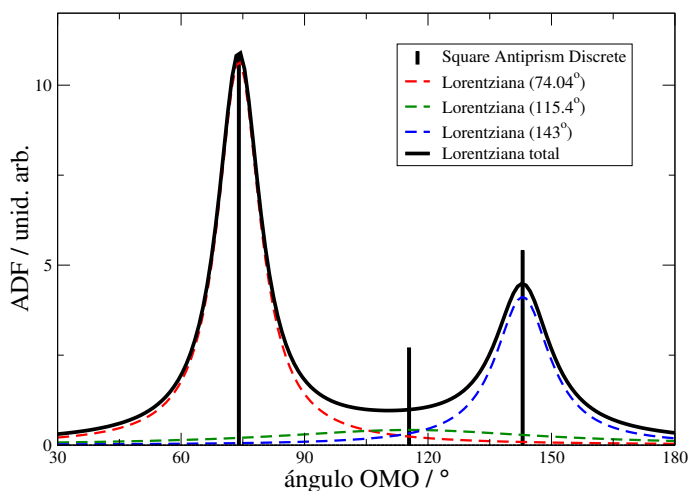
Consideremos el caso del  $\text{Cf}^{3+}$  y la coordinación de tipo SA, donde hay tres valores de ángulos posibles  $\widehat{OMO}$ ,  $75^\circ$ ,  $119^\circ$  y  $142^\circ$ , con una distribución de frecuencia de 16:4:8. En la Figura 5.8 se presenta la ADF para el  $\text{Cf}^{3+}$  construida a partir de los *snapshots* de la simulación donde la coordinación era 8. Sólo los picos correspondientes a  $75^\circ$  y  $142^\circ$  permiten obtener semianchuras, cuyo valor es de  $\Delta\alpha = 14.4^\circ$ ; por otro lado del cálculo de frecuencias mecano-cuántico se puede estimar una constante de fuerza media para los modos normales asociados a ambos ángulos de  $\bar{k} = 0.0385$  u.a. Con ello, la semianchura para la construcción de la lorentziana entorno al ángulo de  $119^\circ$  puede estimarse tomando el valor de la constante de fuerza asociada a su modo normal de vibración que es  $\bar{k}_{119} = 0.007$  u.a., de este modo:

$$\Delta\alpha_{119} = \frac{\bar{k}_{75}}{\Delta\alpha_{75}} k_{109} = 79.2^\circ \quad (5.3)$$

La función continua para el sólido ideal en la geometría SA se calcula como la suma de las tres lorentzianas centradas en los tres ángulos que se dan en el sólido ideal,  $75^\circ$ ,  $119^\circ$  y  $142^\circ$ :

$$\text{ADF}_{\text{ideal}} = \mathcal{L}_{75} + \mathcal{L}_{119} + \mathcal{L}_{142} \quad (5.4)$$

Un último parámetro de la lorentziana es A que puede verse como un factor de normalización de la lorentziana. Al combinar las distintas lorentzianas el peso con que cada una de ellas contribuye a la distribución continua será el del número de veces que se repite en el poliedro ideal examinado, lo que para el caso del SA es, 16:4:8 para  $75^\circ$ ,  $119^\circ$  y  $142^\circ$ , respectivamente. La Figura

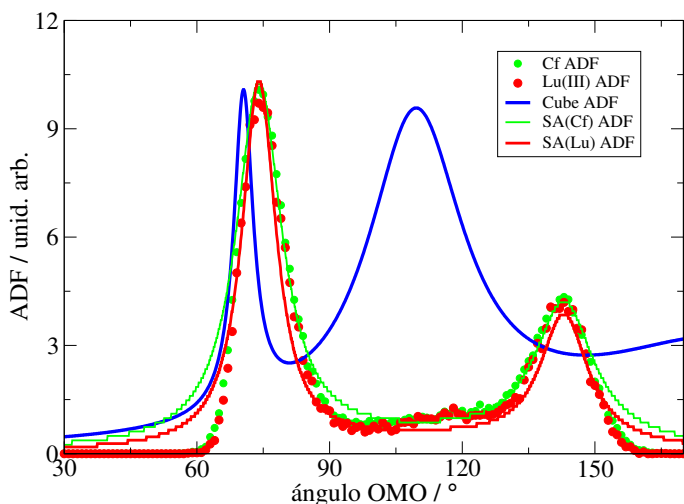


**Figura 5.8** Combinación lineal de lorentzianas centradas en los ángulos del poliedro ideal SA, donde los parámetros  $\Gamma$  son derivados de la información mecano-cuántica del octahidrato de  $\text{Cf}^{3+}$ .

5.8 muestra para el caso del  $[\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  la combinación de lorentzianas que dan lugar a la distribución continua que a partir de ahora denominaremos  $\text{ADF}_{\text{ideal}}$ . En la Figura 5.9 se muestra la comparación entre las ADFs derivadas de las simulaciones de  $\text{Cf}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  para el conjunto de acuioiones de coordinación 8 junto con las ideales correspondientes al SA y al Cubo. Para construir las  $\text{ADF}_{\text{ideal}}$  del SA para el  $\text{Lu}^{3+}$  se han empleado las constantes de fuerza del correspondiente octahidrato de  $\text{Lu}^{3+}$  con un poliedro ideal de coordinación SA. Las constantes de fuerza en este caso para los tres ángulos son 0.0594, 0.0084 y 0.0419 u.a. para los ángulos  $75^\circ$ ,  $119^\circ$  y  $142^\circ$ , respectivamente.

De acuerdo a la expresión 5.2 se han computado las semianchuras para estimar las  $\Gamma$  en la expresión, así como los mismos pesos, de acuerdo a la frecuencia de cada ángulo en el poliedro ideal. Aunque las  $\text{ADF}_{\text{ideal}}$  son específicas para cada catión, puesto que sus constantes de fuerza no son las mismas, puede afirmarse que éstas son muy similares entre sí, así como lo son las ADFs derivadas de las dos simulaciones. En la misma figura se ha incluido, como contraejemplo la  $\text{ADF}_{\text{ideal}}$  que correspondería para una octacoordinación de un cubo. En este caso, al no ser esta coordinación un mínimo en la superficie de energía potencial, se ha optado por asignar las semi-



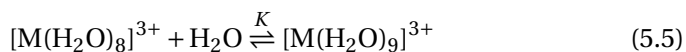


**Figura 5.9** Comparación de las ADFs de las simulaciones de  $\text{Cf}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  con las correspondientes  $\text{ADF}_{\text{ideal}}$  para los poliedros SA y Cubo de coordinación 8.

anchuras por proximidad a los valores de  $\Gamma$  que presentan las ADFs del SA, las lorentzianas centradas en ángulos similares, es decir,  $70^\circ$  y  $109^\circ$ . Los resultados claramente soportan la geometría de coordinación SA, la que adoptan en promedio las acuoiones de  $\text{Cf}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  en disolución.

Pasando a analizar ahora las enea-coordinaciones se han escogido los tri-valentes  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Ac}^{3+}$ , puesto que sus acuoiones son en general reconocidos como representativos de la coordinación 9. La Figura 5.10 recoge las ADFs derivadas de las simulaciones de los cationes anteriores, que al igual que sucedía para el caso de las derivadas de los cationes con octa-coordinación, muestran una gran semejanza, lo que lleva a concluir que para una coordinación dada, la coordinación promedio es muy similar independientemente del catión. En la misma figura se han representado las  $\text{ADF}_{\text{ideal}}$  derivadas de los poliedros TTP y GySA. Debido a la similitud entre las  $\text{ADF}_{\text{ideal}}$  derivadas de ambos cationes, sólo se muestra una de ellas. Como puede observarse claramente la coincidencia mayor se da para el caso del GySA, tanto para el primero como para el segundo pico. Este resultado es contrario a la usual forma de razonar la enea-coordinación de acuoiones, ya que se acostumbra a asignar una configuración de tipo TTP, en parte basada en la estructura cristalina observada para diversos cationes metálicos.<sup>67</sup> No obstante, la dinámica de

este tipo de sistemas en disolución presenta particularidades significativas que permiten la consideración de otras geometrías de coordinación distintas tal y como es la GySA. En primer lugar, es difícil conciliar el intercambio de moléculas de agua de primera capa con una distribución de 6+3 distancias asociadas a coordinaciones axiales y ecuatoriales. En lugar de ello, se puede imaginar un valor promedio de 8 moléculas en una coordinación promedia derivada de las distintas aguas vibrando alrededor del catión central en una disposición SA, y el acomplamiento con una novena molécula de agua apical que en función del tipo de ion, se aproxima más o menos al ion central a través de una de las caras cuadradas formadas por las moléculas de agua del SA. Así, el poliedro ideal GySA representa una alternativa geoméricamente compatible con una distribución bien adecuada a la dinámica en disolución, tal y como se muestra en la figura 5.11. Por el contrario, la ADF<sub>ideal</sub> tipo TTP claramente presenta unas características marcadamente diferentes, por lo que puede proponerse que el comportamiento de los acuoiones de La<sup>3+</sup> y Ac<sup>3+</sup> en disolución corresponde al de una geometría de coordinación tipo GySA. Analizando la Figura 5.11 donde se incluye también la segunda esfera de hidratación, puede verse que la molécula que ocupa la posición apical sobre una de las caras del SA, posee características similares a las moléculas que ocupan la región axial en complejos plano-cuadrados, tipo [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, y que ya con anterioridad han sido tanto teórica como experimentalmente identificadas y denominadas, aguas de *meso-shell*.<sup>71,72</sup> De este modo la relación estructural entre la enea- y la octa-coordinación implica esencialmente la aproximación o alejamiento apical a una estructura de SA bien definida, lo cual abre la vía a una visión de la evolución a lo largo de la serie lantánida y actínida diferente a la que generalmente es aceptada. En ésta esencialmente se contemplan los números de coordinación intermedios entre 8 y 9 como un equilibrio en disolución entre los dos acuoiones de esas coordinaciones:



De este modo los números de coordinación intermedios se contemplan como el resultado del peso de cada complejo de acuerdo al valor de la constante de equilibrio  $K$  para el catión de la tierra rara considerado.

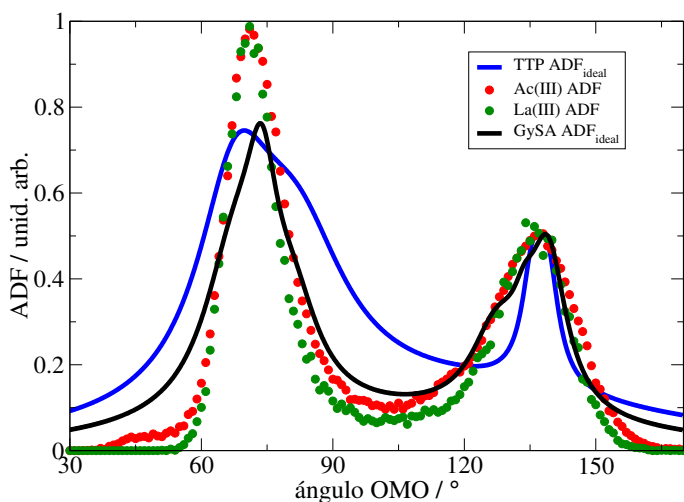
$$NC([M(H_2O)_x]^{3+}) = a * NC([M(H_2O)_8]^{3+}) + (1 - a) * NC([M(H_2O)_9]^{3+}) \quad (5.6)$$

La posibilidad de que la estructura del complejo octa-coordinado sea el SA y el enea-coordinado sea el GySA abre la puerta a una visión distinta de

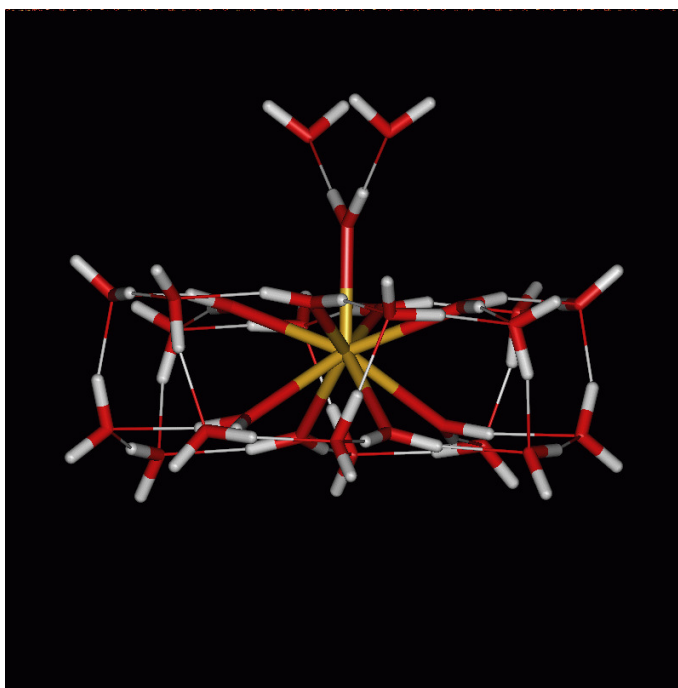
la evolución del número de coordinación de los acuoiones a lo largo de las series de la tierras raras: el número de coordinación se obtiene como la adición a la estructura de base del SA de una cierta contribución debida al grado de ligadura estructural y dinámico que la novena molécula de agua apical (similar a una molécula de *meso-shell*) tenga en función del catión trivalente considerado.

$$NC([M(H_2O)_x]^{3+}) = NC([M(H_2O)_8]^{3+}) + c * NC([M...(H_2O)_{apical}]^{3+}) \quad (5.7)$$

Este modelo estructural de visualizar coordinaciones de acuoiones no bien definidas, ya ha sido invocado para explicar situaciones tales como la coordinación del acuoion de  $Cu^{2+}$  y el efecto Jahn-Teller por diferentes autores,<sup>73</sup> proponiéndose una base plano-cuadrada relativamente estable de un octaión de  $Cu^{2+}$ , y la eventual coordinación adicional del enea o dos moléculas de agua a distinta distancia en las regiones axiales.



**Figura 5.10** Comparación de las ADFs de las simulaciones de  $La^{3+}$  y  $Ac^{3+}$  con las correspondientes  $ADF_{ideal}$  para los poliedros TTP y GySA de coordinación 9.



**Figura 5.11** Estructura con geometría tipo GySA de un acuoion enea-coordinado.

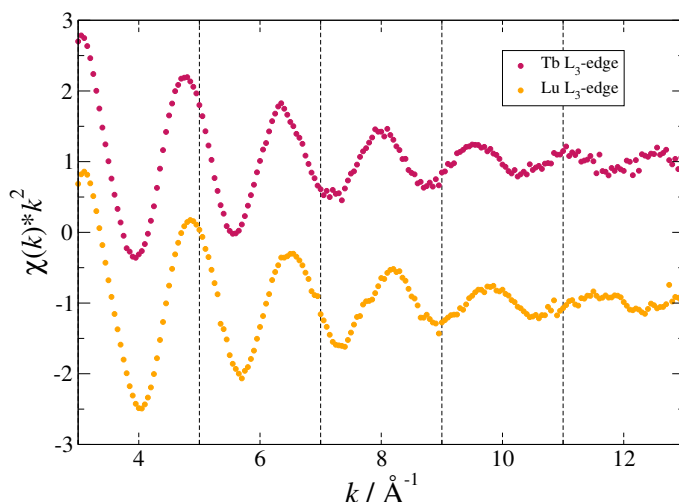
### 5.3. Simulación de espectros XAS de los lantánidos

De los cinco cationes lantánidos trivalentes estudiados, para dos de ellos, el  $\text{Tb}^{3+}$  y el  $\text{Lu}^{3+}$ , el grupo disponía de medidas experimentales de estos espectros XAS que no habían sido analizadas previamente. En concreto corresponden a los espectros XAS de las disoluciones acuosas de los triflatos (anión trifluorometanosulfonato,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) de los anteriores cationes en una concentración 0.1 M y a un pH=1 para evitar fenómenos de hidrólisis de los acuoiones. Una característica de estos aniones es que son muy poco complejantes, por lo que a las concentraciones estudiadas, los cationes están exclusivamente rodeados de moléculas de agua. Las medidas para estas dos disoluciones se realizaron en el sincrotrón europeo de Grenoble (Francia), *European Synchrotron Radiation Facility* en los años 2001 (proyecto CH1192, medidas del Terbio) y 2003 (proyecto CH1397, medidas del Lutecio) en la estación BM29. En ambos casos el monocromador utilizado fue uno de Si(311), la corriente del anillo fue de 200 mA, y la energía del haz de 6 GeV. Dada la concentración

de las muestras el registro de los espectros se realizó en modo de transmisión utilizando cámaras de ionización para la determinación de la intensidad del haz antes y después de atravesar la muestra. Para el registro de las disoluciones ácidas se emplearon celdas especialmente diseñadas para este tipo de muestras líquidas y corrosivas.<sup>74</sup> Los espectros XAS se midieron en los rangos de energía correspondientes a los umbrales  $L_2$  y  $L_3$  del Tb (8232-7514 eV) y los tres umbrales L del Lu (10870-9244 eV). Cada una de las muestras fue registrada un mínimo de cuatro veces, de modo que los espectros presentados son un promedio de éstos.

La Figura 5.12 muestra las funciones EXAFS multiplicadas por  $k^2$  de las disoluciones de  $Tb^{3+}$  y  $Lu^{3+}$  extraídas de los espectros XAS medidos en sus umbrales  $L_3$ . Ambos EXAFS presentan una buena relación señal/ruido lo que se pone de manifiesto por la buena definición de las oscilaciones hasta valores de alto  $k$ , es decir, un rango de [3-12]  $\text{\AA}^{-1}$ . Una simple inspección de las dos funciones EXAFS permite apreciar cómo hay una ligera mayor frecuencia del espectro correspondiente al  $Tb^{3+}$  que al  $Lu^{3+}$ , así en el intervalo [3-4]  $\text{\AA}^{-1}$  las funciones están casi en fase, mientras en el intervalo [9-12]  $\text{\AA}^{-1}$  ya se observa como hay un ligero desfase entre ellas. De acuerdo con la expresión de la ecuación general de EXAFS 2.53, en casos como el reseñado de funciones relativamente simples, es decir, donde la contribución mayoritaria a  $\chi(k)$  es debido a una uniforme capa de coordinación, es posible anticipar que la mayor frecuencia se debe a una distancia más larga átomo absorbente-átomos retrodispersores,  $d_{Ln-O}$  en nuestro caso. En otras palabras, cualitativamente la Figura 5.12 nos indica que la distancia Tb-O<sub>I</sub> es ligeramente mayor que la Lu-O<sub>I</sub> en disolución acuosa.

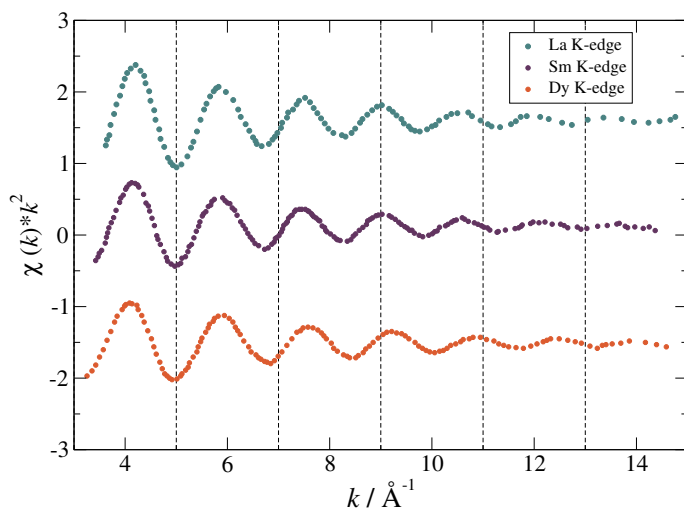
Para los otros tres cationes lantánidos estudiados,  $La^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ , no disponíamos de espectros XAS medidos por nuestro grupo, pero sí los había disponibles en la literatura. En concreto, el grupo italiano de la Prof. D'Angelo tiene un estudio XAS comparando los espectros EXAFS de la serie lantánida completa, midiendo el umbral K de los distintos elementos.<sup>44</sup> En la Figura 5.13 se incluyen las correspondientes funciones EXAFS multiplicadas por  $k^2$  derivadas de espectros experimentales obtenidos por estos autores. Al igual que en el caso de las muestras de  $Tb^{3+}$  y  $Lu^{3+}$ , las disoluciones acuosas corresponden a las sales de triflato con un valor de pH=1 y en este caso en una concentración 0.1 m. Comparado con los espectros  $L_3$  de la figura 5.12 cabe



**Figura 5.12** Función EXAFS multiplicada por  $k^2$  de los umbrales  $L_3$  de Tb y Lu correspondientes a las disoluciones acuosas 0.1 M de  $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  y  $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ .

señalar que las intensidades de los espectros EXAFS de los umbrales K son más pequeñas que las de los umbrales  $L_3$ . Por ejemplo, para el  $\text{La}^{3+}$  en el rango de  $k$ ,  $[4-5] \text{ \AA}^{-1}$ , la intensidad de  $\chi(k)k^2$  es de  $\sim 1.45$  unidades mientras que para el  $\text{Tb}^{3+}$  en el mismo rango es de  $\sim 2.6$  unidades. Esto es debido al distinto tiempo de vida media del hueco generado en el proceso de ionización (*core-hole lifetime*) en el umbral K, que involucra la ionización de los electrones de la capa  $n=1$ , mientras que en el L, los electrones involucrados son los de la capa  $n=2$ . Dadas las distintas diferencias de energía, los ensanchamientos naturales de ambas señales son diferentes.<sup>75</sup> Al igual que en el caso de los espectros EXAFS de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , la comparación entre los tres espectros permite observar una ligera disminución de la frecuencia de la función  $\chi(k)k^2$  cuando se avanza en la serie, es decir, de  $\text{La}^{3+}$  a  $\text{Dy}^{3+}$  pasando por  $\text{Sm}^{3+}$ . Por ejemplo, a  $11 \text{ \AA}^{-1}$  se observa un desfase entre  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  cuando a  $4 \text{ \AA}^{-1}$  las señales estaban en fase, ello es debido a la mayor frecuencia de la función EXAFS del primero. Más sutil pero también visualmente apreciable es el comportamiento intermedio del EXAFS del  $\text{Sm}^{3+}$ . Por tanto en la serie de los tres cationes también se pone de manifiesto cualitativamente el acortamiento de la distancia Ln–O conforme se avanza en la serie.<sup>27,44</sup>

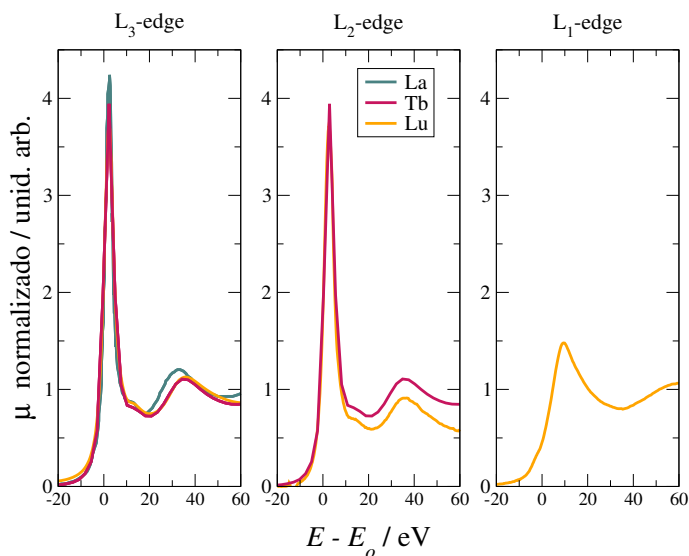
La Figura 5.14 recoge los espectros experimentales XANES correspondien-



**Figura 5.13** Función EXAFS multiplicada por  $k^2$  de los umbrales K de La, Sm y Dy correspondientes a las disoluciones acuosas 0.1 m de  $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  y  $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ .

tes a los tres umbrales L del  $\text{Lu}^{3+}$  de la misma disolución acuosa 0.1 M de triflato de lutecio para la que antes se mostró el espectro EXAFS. Asimismo se incluyen en la gráfica los XANES del triflato de terbio correspondientes a los umbrales  $L_3$  y  $L_2$ . De la bibliografía se ha incluido también el espectro experimental XANES del umbral  $L_3$  del lantano correspondiente a una disolución acuosa ácida 1m de  $\text{LaCl}_3$  registrado por Allen y col.<sup>40</sup> en el Sincrotrón de Stanford (SSRL, EEUU). Para una mejor comparación de los espectros XANES se ha representado el coeficiente de absorción normalizado frente a la energía relativa de cada umbral de absorción  $E_0$ . Así pues el valor de 0 eV corresponde al umbral de cada catión lantánido en agua.

En la gráfica de la izquierda de la Figura 5.14 se recogen los espectros XANES del umbral  $L_3$  para los tres lantánidos. Puede apreciarse que las formas de los espectros son muy similares, en particular la intensidad de la línea blanca, y el pequeño hombro que se aprecia al pie de la línea blanca a unos 15 eV. La segunda resonancia es la que presenta una mayor diferencia en la posición e intensidad de los picos. Es destacable que para el caso del  $\text{La}^{3+}$  el pico aparece más próximo a la línea blanca, mientras que para  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  el máximo aparece a mayor energía, siendo el pico del  $\text{Lu}^{3+}$  el que está ligeramente



**Figura 5.14** Umbrales  $L$  de los espectros XANES de las disoluciones acuosas  $0.1\text{m}$  de  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  y  $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ . La energía de referencia 0 corresponde en cada caso al valor de la energía del correspondiente umbral  $L$  para cada lantánido.

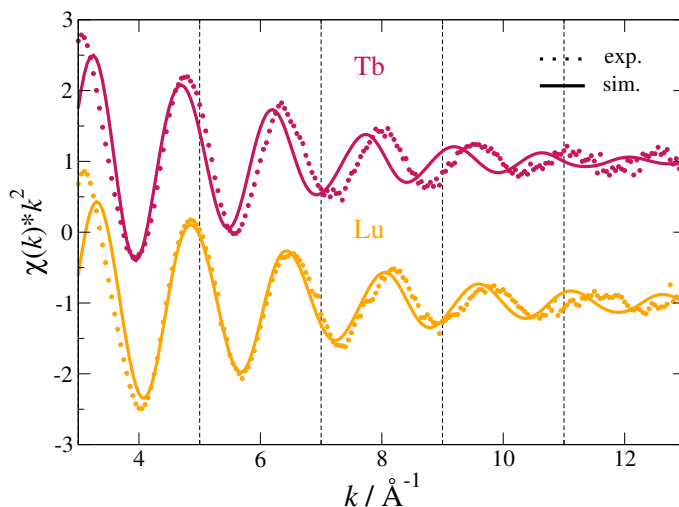
más alejado de la línea blanca. De acuerdo a la regla empírica de Natoli,<sup>76</sup> de la comparación de la segunda resonancia de los espectros XANES del umbral  $L_3$  se infiere la contracción lantánida en la distancia  $\text{Ln-O}$ .

La Figura 5.15 presenta los espectros EXAFS de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  simulados a partir de 200 *snapshots* de las trayectorias de MD, junto con los espectros experimentales obtenidos anteriormente por nuestro grupo. Se ha observado que si en las estructuras tomadas de la simulación, en lugar de seleccionar como radio de corte uno que incluya 3 capas de hidratación ( $R_c \sim 8 \text{ \AA}$ ) se toma un radio que solo implique a la primera capa ( $R_c \sim 3.5 \text{ \AA}$ ), el espectro EXAFS simulado es prácticamente el mismo. Esto indica que a diferencia de otros cationes metálicos de alta carga en disolución, tales como  $\text{Cr}^{3+}$  o  $\text{Rh}^{3+}$ , donde la presencia de la segunda capa era detectable en el EXAFS,<sup>77-79</sup> los lantánidos presentan una dinámica de intercambio entre capas de hidratación suficientemente elevada, como para que la contribución de los caminos de retrodispersión debidos a la segunda capa de hidratación no sea significativa. El acuerdo es bastante satisfactorio en lo que respecta a la intensidad de la señal y a la amortiguación de ésta a alto  $k$ , lo que indica que la simulación

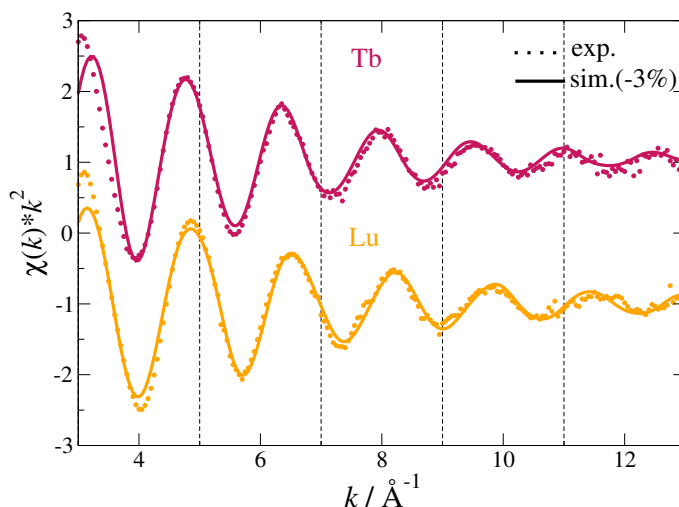


da buena cuenta del desorden estructural y dinámico de la hidratación en torno a los cationes trivalentes. Sin embargo, en lo que respecta a la frecuencia de la señal se observa que los espectros simulados tienen una frecuencia ligeramente mayor, algo que es visible si se observa que en el rango de  $k$  [4–7]  $\text{\AA}^{-1}$  las funciones simuladas y experimentales solapan, mientras que a partir de  $8 \text{\AA}^{-1}$  el desfase es visible. Este resultado indica que dado que la frecuencia está relacionada con la distancia Ln–O<sub>I</sub> en los sistemas estudiados, nuestros potenciales de interacción sobreestiman ligeramente este parámetro estructural. Una constatación de este hecho la podemos obtener del análisis de la Figura 5.16 en la cual comparamos los espectros EXAFS experimentales de las disoluciones de Tb<sup>3+</sup> y Lu<sup>3+</sup> con los espectros simulados obtenidos con los mismos *snapshots* previamente seleccionados de las trayectorias de MD para obtener los espectros de la Figura 5.15, pero en donde se ha aplicado una contracción general del 3 % a todas las distancias de los átomos retrodispersores respecto al átomo absorbente, es decir, los cationes Tb<sup>3+</sup> o Lu<sup>3+</sup>. Se pone de manifiesto que el acuerdo es muy satisfactorio, en particular, para el caso del lutecio hasta altos valores de  $k$ . En consecuencia se puede concluir que en las simulaciones de MD llevadas a cabo tenemos una imprecisión en la distancia Ln–O<sub>I</sub> del orden de  $0.06 \text{\AA}$ . Por otro lado, los números de hidratación y el desorden estructural y dinámico implícitos en las simulaciones de MD parecen ser muy congruentes con las características de los espectros EXAFS experimentales.

En la Figura 5.17 se presenta la comparación de los EXAFS experimentales medidos en el umbral K por D'Angelo y col.<sup>44</sup> para La<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup>, con aquellos simulados sobre la base de selección de estructuras de las correspondientes trayectorias de MD para estos tres cationes en agua. Al igual que ocurría en los casos de los lantánidos más pesados, para Sm<sup>3+</sup> y Dy<sup>3+</sup> se aprecia una mayor frecuencia en los espectros simulados, mientras que para el caso del La<sup>3+</sup>, el desfase es mínimo. A diferencia de lo observado en el caso de los umbrales L<sub>3</sub>, la predicción de los EXAFS en sus umbrales K genera una intensidad de las oscilaciones a bajo  $k$  (rango  $3\text{--}6 \text{\AA}^{-1}$ ) más pequeña que la obtenida experimentalmente; si bien a partir de  $7 \text{\AA}^{-1}$  esta diferencia se hace inapreciable, y en cualquier caso la atenuación de la señal, reflejo del factor de Debye-Waller en la ecuación EXAFS y del desorden de la estructura, es teóricamente predicha de forma satisfactoria. Probablemente las diferencias en la intensidad a bajo  $k$  encontradas en el umbral K sean debidas a la dificul-

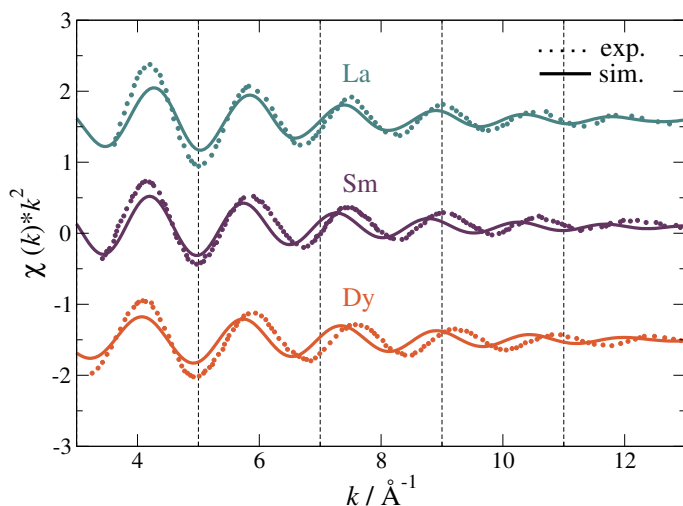


**Figura 5.15** Comparación de los espectros experimentales (puntos) y simulados (línea continua) EXAFS multiplicados por  $k^2$  de los umbrales  $L_3$  del Tb y el Lu para las disoluciones acuosas de  $Tb^{3+}$  y  $Lu^{3+}$ .



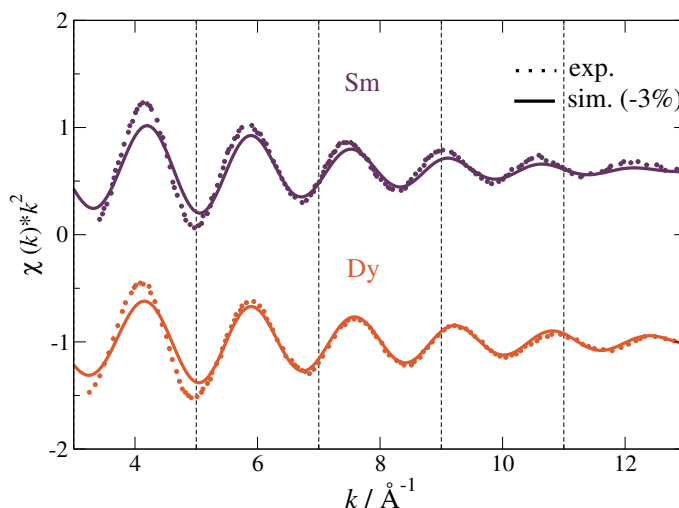
**Figura 5.16** Comparación de los espectros EXAFS (umbral  $L_3$ ) experimentales (puntos) y simulados con una contracción en la estructura del 3% (línea continua) del Tb y el Lu para las disoluciones acuosas de  $Tb^{3+}$  y  $Lu^{3+}$ .

tad en la estimación teórica del tiempo de vida media del hueco generado en el orbital más interno del átomo absorbente (1s) que está asociado a dicho umbral. Para el caso de átomos pesados como los lantánidos, los efectos relativistas hacen más difícil una estimación exacta de los factores que conducen al ensanchamiento natural típicamente asociado a la señal observada.<sup>80</sup> En la Figura 5.18 se presenta la comparación de los EXAFS experimentales de  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  con los espectros simulados cuando se aplica una contracción en las distancias del 3%. Al igual que se observó para el  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , los espectros corregidos prácticamente solapan con los experimentales y sugieren una sobreestimación de la distancia en primera capa de unas centésimas de angstrom.



**Figura 5.17** Comparación de los espectros EXAFS experimentales (puntos) y simulados (línea continua) multiplicados por  $k^2$  de los umbrales K del La, Sm y Dy para las disoluciones acuosas de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ .

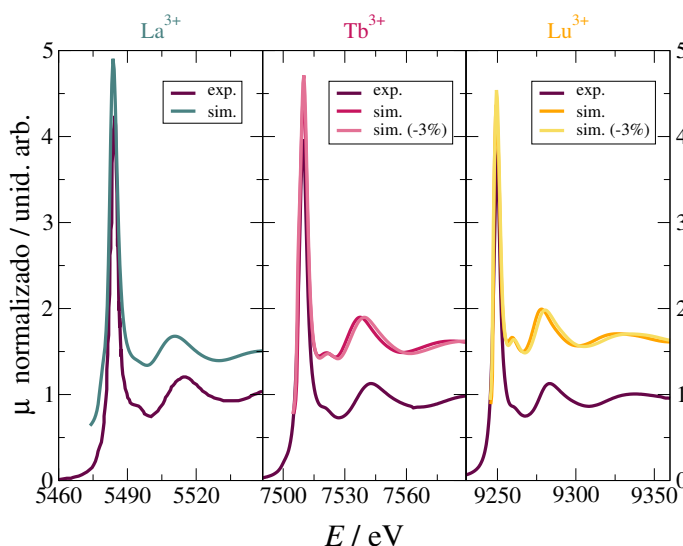
Pasando al análisis comparativo teórico-experimental de la parte XANES de los espectros XAS de cationes lantánidos en disolución, la Figura 5.19 presenta el umbral  $L_3$  de los espectros para  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , mientras que en la Figura 5.20 se han incluido los espectros del umbral  $L_2$  de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , junto con el umbral  $L_1$  para el  $\text{Lu}^{3+}$ . Conviene mencionar que en este cálculo de los espectros se ha empleado el método de *Full Multiple Scattering* para el cálculo del XANES, así como el término de correlación-intercambio de



**Figura 5.18** Comparación de los espectros EXAFS (umbral K) experimentales (puntos) y simulados con una contracción en la estructura del 3% (línea continua) del Sm y el Dy para las disoluciones acuosas de  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ .

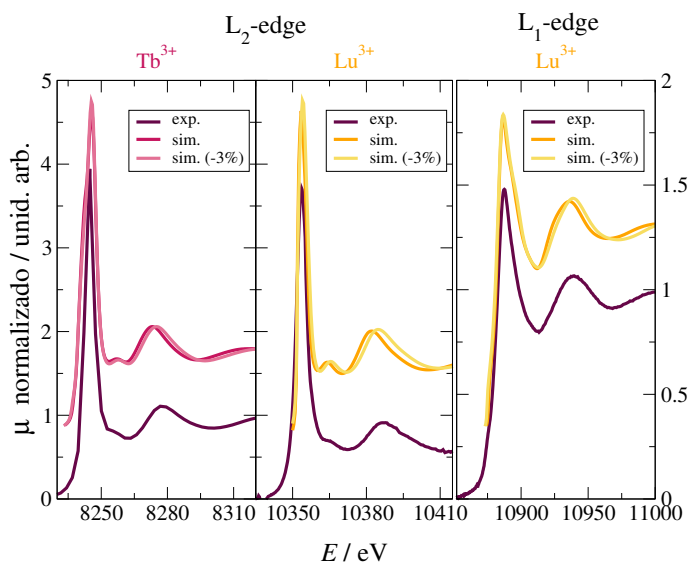
Hedin-Lundqvist. El análisis global muestra que el acuerdo entre los espectros experimentales es bastante satisfactorio. Las intensidades de las líneas blancas se reproducen bastante bien en todos los casos. Las formas de los XANES experimentales correspondientes a los umbrales  $L_3$  y  $L_2$  es similar para todos los espectros, existiendo una resonancia bien definida separada entre 31 y 33 eV, según los casos, del pico de la línea blanca y de alrededor de 50 eV para el caso del umbral  $L_1$  del  $\text{Lu}^{3+}$ . Los umbrales  $L_3$  y  $L_2$  también presentan un pequeño hombro justo al pie de las líneas blancas que corresponde con un desplazamiento en energía de entre 11 y 13 eV. En el caso del umbral  $L_1$  al ser más ancho el primer pico este hombro podría estar convolucionado. Los espectros simulados al ser calculados mecano-cuánticamente proporcionan una buena estimación de la posición del umbral de absorción, que implica un error en la estimación de éste de entre 5 y 10 eV, es decir, un error del orden del 0.1 %. No obstante hay que añadir que los espectros experimentales también están afectados típicamente de una incertidumbre instrumental en el calibrado del monocromador que puede estimarse en 1-2 eV para una estación de absorción de las características utilizadas. Con objeto de facilitar la comparación, los espectros simulados han sido alineados con los experimentales. En los casos de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  se han incluido dos espectros simulados al

igual que se hizo con el EXAFS, una vez que se observó cómo las simulaciones presentaban un distancia en la primera capa de hidratación algo mayor que la congruente con la frecuencia de la función EXAFS experimental. En el caso de los XANES se ha procedido también a la simulación con unos *snapshots* en los que la estructura global se ha contraído un 3 %. Aún cuando la regla de Natoli<sup>76</sup> es simplemente cualitativa, se aprecia un ligero desplazamiento de la segunda resonancia a valores de energía ligeramente mayores ( $\Delta E \sim 2$  eV) que además se produce en el sentido correcto de aproximarse a la posición del pico experimental. En cualquier caso hay que destacar el buen acuerdo entre los espectros simulados y los experimentales, lo que proporciona una doble confirmación, la globalmente satisfactoria estructura y geometría de las trayectorias de MD proporcionadas por los nuevos potenciales y la capacidad predictiva de la nueva versión del programa FEFF (version 9.6) para modelizar los espectros XANES.



**Figura 5.19** Umbral  $L_3$  de los espectros XANES de las disoluciones acuosas 0.1m de  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  y  $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  junto con los espectros simulados obtenidos para los distintos cationes. En el caso de  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$  un segundo espectro simulado aplicando una contracción a la geometría entorno al ion del 3 % se ha incluido.

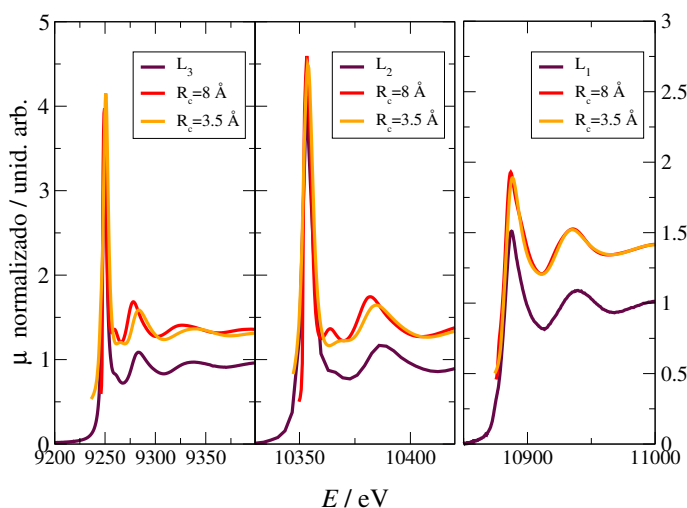
La experiencia del grupo de investigación en el estudio de la estructura de hidratación del  $\text{Ir}^{3+}$ , el acuoion más estable conocido con un tiempo



**Figura 5.20** Umbrales  $L_2$  y  $L_1$  de los espectros XANES de las disoluciones acuosas 0.1m de  $Tb(CF_3SO_3)_3$  y  $Lu(CF_3SO_3)_3$  junto con los espectros simulados obtenidos para los dos cationes. Un segundo espectro simulado aplicando una contracción a la geometría entorno al ion del 3% se ha incluido.

de vida media de las moléculas de agua de primera capa de 100 años,<sup>81</sup> puso de manifiesto que, contrariamente a lo esperado, la determinación de la segunda esfera de hidratación no era posible por medio del análisis combinado teórico-experimental del espectro EXAFS, a diferencia del caso de las disoluciones de  $Cr^{3+}$  y  $Rh^{3+}$ .<sup>77,79</sup> Sin embargo, el espectro XANES sí permitía asignar en los umbrales  $L_2$  y  $L_3$  el hombro que aparece tras la línea blanca a la contribución de la segunda esfera de hidratación. Para los distintos lantánidos estudiados experimentalmente se puede apreciar este hombro en esos dos umbrales (ver Figuras 5.14, 5.19 y 5.20), y también éstos aparecen en los correspondientes espectros simulados. Así pues, en el caso del  $Lu^{3+}$  hemos procedido a realizar un conjunto de simulaciones de los XANES en los tres umbrales a partir de los mismos *snapshots* empleados en la obtención de los espectros simulados de las figuras 5.19 y 5.20, pero donde el número de moléculas de agua que rodean al ion se ha reducido a las que conforman la primera capa de hidratación, mediante la aplicación de un radio de corte  $R_c(Lu-O)=3.5$  Å. La Figura 5.21 muestra los espectros XANES simulados para los distintos umbrales con los radios de corte, así como el espectro experimental. Se

observa que el hombro tras la primera resonancia vuelve a ser en el caso de los lantánidos una manifestación de la presencia de una segunda esfera de hidratación que rodea a los cationes trivalentes. La mayor sensibilidad para detectar la segunda esfera de hidratación del XANES que del EXAFS tiene su origen primariamente en el mayor impacto que el desorden estructural y dinámico del sistema bajo estudio tiene sobre la parte EXAFS del espectro XAS que sobre la XANES. En el caso de los cationes lantánidos, los tiempos de vida media de las moléculas de agua en primera capa son pequeños por lo que el desorden estructural medio en la segunda capa dificulta una contribución significativa de los correspondientes caminos de dispersión simple afectados, por un alto valor del factor de Debye-Waller. Además de ello, ha de incluirse el importante peso de los caminos de dispersión múltiple de la primera capa que involucran a los propios iones lantánidos, ya que los factores de retrodispersión de éstos son altos al ser átomos de alto valor de  $Z$ . Por el contrario, el XANES da una información geométrica más promediada extraída de una región donde la energía cinética del fotoelectrón es muy pequeña y las características del espectro están más controladas por factores electrónicos.



**Figura 5.21** Umbrales  $L$  de los espectros XANES de la disolución acuosa 0.1m de  $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  junto con los espectros simulados obtenidos considerando la estructura de solvatación completa o sólo la primera capa.

## 5.4. Bibliografía

1. Denecke, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 730 – 754.
2. Mincher, B. J.; Modolo, G.; Mezyk, S. P. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, 27, 579 – 606.
3. Seth, M.; Dolg, M.; Fulde, P.; Schwerdtfeger, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6597–6598.
4. Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1157–1204.
5. Marcus, Y. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1475–1498.
6. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; den Auwer, C.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 22, 3811–3815.
7. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 214104(1)–214104(11).
8. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley, 2006.
9. Richens, D. T. *The Chemistry of Aqua Ions*; Wiley, 1997.
10. Smith, W.; Forester, T.; Todorov, I. *DL-POLY Version 2.19*; STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, Cheshire, UK, 2008.
11. Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, 1983.
12. Ewald, P. P. *Ann. Phys.* **1921**, 369, 253–287.
13. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 10899–10912.
14. Martinez, J.; Martinez, L. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 819–825.
15. Martinez, L.; Andrade, R.; Birgin, E.; Martinez, J. M. *J. Comput. Chem.* **2009**, 30, 2157–2164.
16. Galera, S.; Lluch, J.; Oliva, A.; Bertran, J.; Foglia, F.; Helm, L.; Merbach, A. E. *New J. Chem.* **1993**, 17, 773–779.
17. Martelli, F.; Abadie, S.; Simonin, J.-P.; Vuilleumier, R.; Spezia, R. *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 237–246.
18. Marcus, Y. *Biophys. Chem.* **1994**, 51, 111 – 127.
19. Marcus, Y. *Ion Properties*; Marcel Dekker, Inc. New York, 1997.



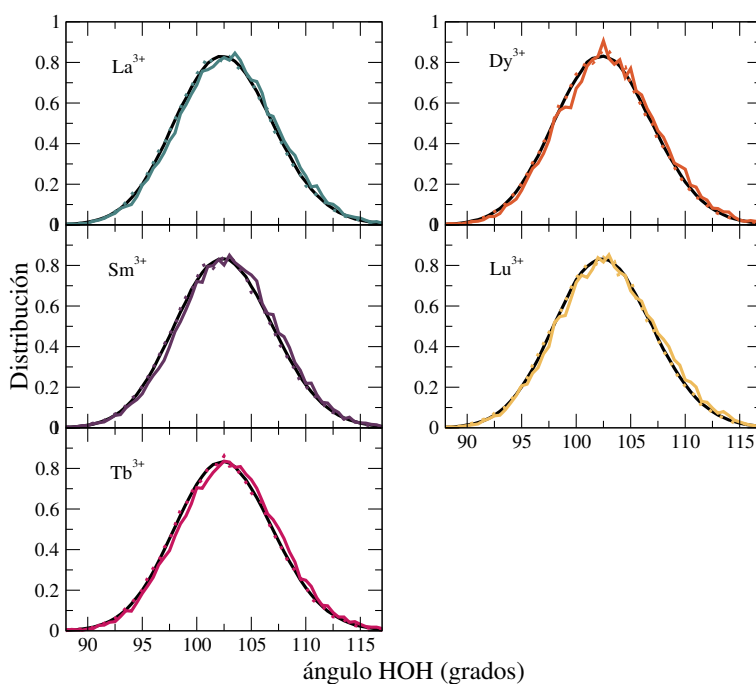
20. Kowall, T.; Foglia, E.; Helm, L.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3790–3799.
21. Villa, A.; Hess, B.; Saint-Martin, H. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7270–7281.
22. Hofer, T. S.; Scharnagl, H.; Randolph, B. R.; Rode, B. M. *Chem. Phys.* **2006**, *327*, 31 – 42.
23. Lutz, O. M.; Hofer, T. S.; Randolph, B. R.; Rode, B. M. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *536*, 50 – 54.
24. Duvail, M.; Vitorge, P.; Spezia, R. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104501.
25. D'Angelo, P.; Spezia, R. *Chem. Eur. J* **2012**, *18*, 11162–11178.
26. Meier, W.; Bopp, P.; Probst, M. M.; Spohr, E.; Lin, J. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4672–4682.
27. D'Angelo, P.; Zitolo, A.; Migliorati, V.; Chillemi, G.; Duvail, M.; Vitorge, P.; Abadie, S.; Spezia, R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4572–4579.
28. Habenschuss, A.; Spedding, F. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2797–2806.
29. Habenschuss, A.; Spedding, F. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3758–3763.
30. Habenschuss, A.; Spedding, F. H. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 442–450.
31. Yamaguchi, T.; Nomura, M.; Wakita, H.; Ohtaki, H. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5153–5159.
32. Choppin, G. R.; Strazik, W. F. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1250–1254.
33. Choppin, G. R.; Graffeo, A. J. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1254–1257.
34. Bertha, S. L.; Choppin, G. R. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 613–617.
35. Helm, L.; Merbach, A. E. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1923–1960.
36. Kowall, T.; Foglia, E.; Helm, L.; Merbach, A. E. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13078–13087.
37. Helm, L.; Foglia, E.; Kowall, T.; Merbach, A. E. *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, *6*, A137–A140.
38. Duvail, M.; Spezia, R.; Vitorge, P. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 693–696.
39. Floris, F. M.; Tani, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4750–4765.
40. Allen, P. G.; Bucher, J. J.; huh, D. K.; Edelstein, N. M.; Craig, I. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 595–601.
41. Solera, J. A.; García, J.; Proietti, M. G. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 2678–2686.

42. Helm, L.; Merbach, A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 151 – 181.
43. Helm, L.; Merbach, A. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 633–641.
44. Persson, I.; D'Angelo, P.; De Panfilis, S.; Sandström, M.; Eriksson, L. *Chem. Eur. J* **2008**, *14*, 3056–3066.
45. Kuta, J.; Clark, A. E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7808–7817.
46. Yamaguchi, T.; Tanaka, S.; Wakita, H.; Misawa, M.; Okada, I.; Soper, A. K.; Howells, W. S. *Z. Natur.* **1991**, *46a*, 84–88.
47. Carrillo-Tripp, M.; Saint-Martin, H.; Ortega-Blake, I. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7062–7073.
48. Krekeler, C.; Hess, B.; Delle Site, L. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054305(1)–054305(7).
49. Krekeler, C.; Site, L. D. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 192101(1)–192101(7).
50. Whitfield, T. W.; Varma, S.; Harder, E.; Lamoureux, G.; Rempe, S. B.; Roux, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 2068–2082.
51. Pappalardo, R. R.; Martínez, J. M.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11748–11754.
52. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E.; Refson, K.; Díaz-Moreno, S.; Muñoz-Páez, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3272–3282.
53. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1445–1455.
54. Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3175–3184.
55. Martínez, J. M.; Hernández-Cobos, J.; Saint-Martin, H.; Pappalardo, R. R.; Ortega-Blake, I.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2339–2347.
56. Ramírez-Solís, A.; Hernández-Cobos, J.; Vargas, C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7637–7641.
57. Coskuner, O.; Jarvis, E.; Allison, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7853–7855.
58. Sillanpää, A. J.; Päivärinta, J. T.; Hotokka, M. J.; Rosenholm, J. B.; Laasonen, K. E. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10111–10122.
59. Terrier, C.; Vitorge, P.; Gageot, M.-P.; Spezia, R.; Vuilleumier, R. *J. Chem.*

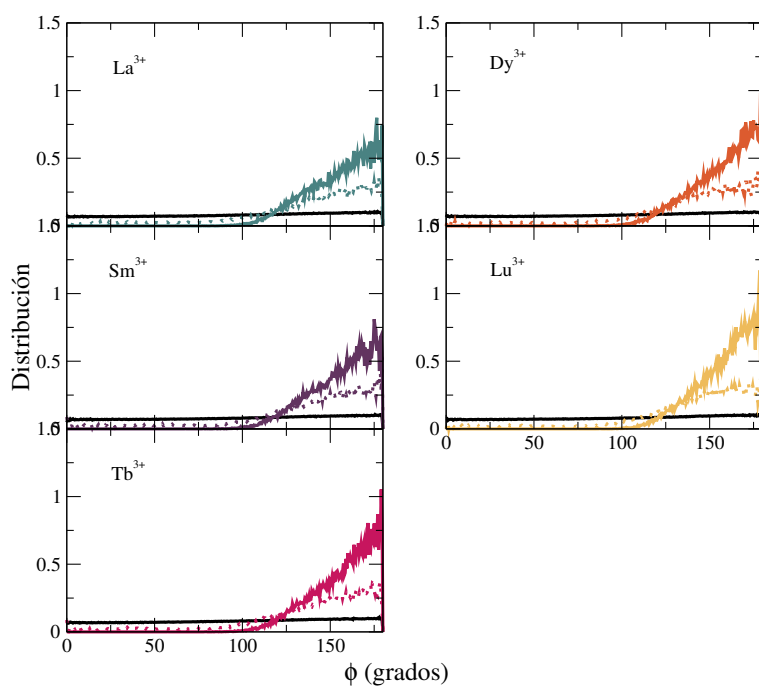
- Phys.* **2010**, *133*, 044509(1)–044509(10).
60. Silvestrelli, P.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3308–3311.
61. Burgess, J. *Metal Ions in Solution*; Harwood: New York, 1978.
62. Marcus, Y. *Ion Solvation*; Wiley, Chichester, 1986.
63. D'Angelo, P.; Zitolo, A.; Migliorati, V.; Persson, I. *Chem. Eur. J* **2010**, *16*, 684–692.
64. Rizkalla, E. M.; Choppin, G. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier: North-Holland, 1991; Vol. 15; Chapter 103.
65. Atta-Fynn, R.; Bylaska, E. J.; Schenter, G. K.; de Jong, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4665–4677.
66. Duvail, M.; Souaille, M.; Spezia, R.; Cartailier, T.; Vitorge, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 034503.
67. Lindqvist-Reis, P.; Apostolidis, C.; Rebizant, J.; Morgenstern, A.; Klenze, R.; Walter, O.; Fanghänel, T.; Haire, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 919–922.
68. Galbis, E. Microsolvatación de cationes en disolución. Desarrollo del modelo de Ión Hidratado Intercambiable y su aplicación a la química de cationes radiactivos. Ph.D. thesis, Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, 2010.
69. Duvail, M.; Martelli, F.; Vitorge, P.; Spezia, R. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 044503.
70. Vila, F. D.; Rehr, J.; Rossner, H. H.; Krappe, H. J. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 195116.
71. Martínez, J. M.; Torrico, F.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15851–15855.
72. Purans, J.; Fourest, B.; Cannes, C.; Sladkov, V.; David, F.; Venault, L.; Lecomte, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11074–11082.
73. Chaboy, J.; Muñoz-Páez, A.; Merklings, P. J.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064509.
74. Muñoz-Páez, A.; Gil, M.; Martínez, J.; Sánchez Marcos, E. *Physica B* **1995**, *208-209*, 241–242.
75. Krause, M. O.; Oliver, J. H. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 329–338.

76. Natoli, C. R. *EXAFS and Near Edge Structure III: Proceedings of an International Conference, Stanford, CA, July 16–20, 1984*; Springer: Berlin, 1984.
77. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 092201(1)–092201(4).
78. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 012201(1)–012201(4).
79. Merklings, P. J.; Muñoz-Páez, A.; Sánchez Marcos, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10911–10920.
80. Koningsberger, D. C.; Prins, R. *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*; Wiley: New York, 1988.
81. Carrera, F.; Torrico, F.; Richens, D. T.; Muñoz-Páez, A.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 8223–8233.

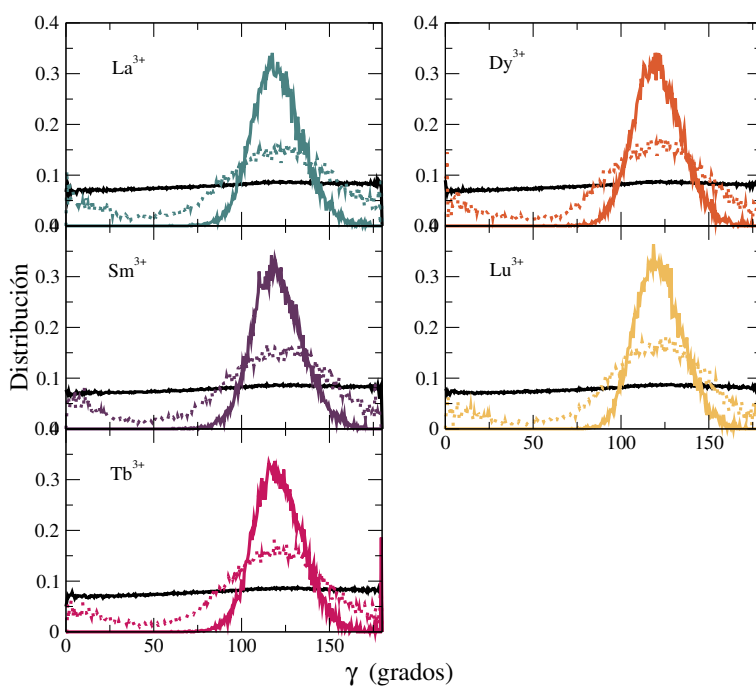
## 5.5. Información suplementaria



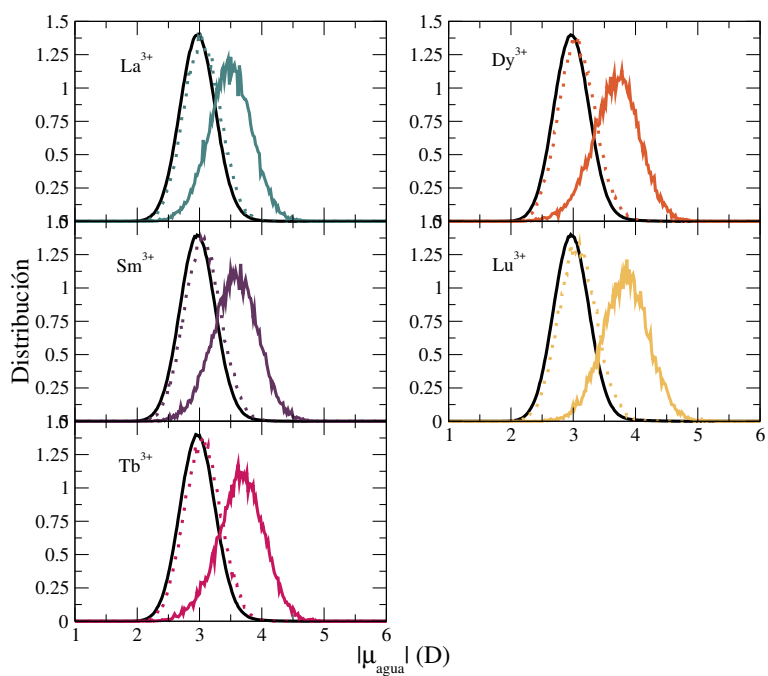
**Figura 5.22** Representación de las distribuciones del ángulo  $\widehat{HOH}$  de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los lantánidos.



**Figura 5.23** Representación de las distribuciones del ángulo de inclinación,  $\phi$ , de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los lantánidos.



**Figura 5.24** Representación de las distribuciones del ángulo de inclinación,  $\gamma$ , de las moléculas de agua teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los lantánidos.



**Figura 5.25** Representación de las distribuciones del dipolo del agua,  $\mu_{\text{agua}}$ , teniendo en cuenta la primera (línea continua coloreada) y segunda esfera de hidratación (línea de puntos coloreada) y las moléculas del bulk (línea oscura) para cada uno de los lantánidos.



## Conclusiones

En esta tesis se ha puesto a prueba de forma sistemática la metodología para construir potenciales de interacción entre iones metálicos y agua basada en la propuesta de mejora del modelo deIÓN Hidratado que permite el intercambio entre moléculas de disolvente de primera capa y el bulk.<sup>1,2</sup> El contrapunto ente iones lantánidos trivalentes y alcalinos monovalentes ha permitido poner a prueba la metodología cuando el papel de las interacciones electrostáticas en la definición del conjunto de las fuerzas actuando entre las partículas tiene un peso distinto. Cuatro han sido las conclusiones derivadas del estudio realizado:

1. La prospección sistemática en clústers de tipo  $[M(H_2O)_{n-1}]^{m+} \cdots H_2O$ , de un conjunto completo de orientaciones de la molécula de agua de prueba con distancias variadas, genera para determinadas combinaciones de estos parámetros estructuras agua-agua muy alejadas de las que las moléculas de agua adoptan en condiciones de equilibrio. Estas situaciones no son bien descritas por el modelo de agua polarizable utilizado, MCDHO,<sup>3</sup> en consecuencia el error en la estimación de la interacción agua-agua es trasvasado al ajuste del potencial ión-agua que entonces sufre de patologías no derivadas de su propio proceso de ajuste. La inclusión de criterios geométricos de exclusión de estructuras para el ajuste del potencial HIW intercambiable basado en orientaciones relativas entre las moléculas de agua del clúster considerado, ha sido la forma en la que se ha eliminado esta patología colateral. Para

futuros desarrollos, un modelo refinado del potencial MCDHO, desarrollado por el grupo de Cuernavaca, el modelo MCDHO2,<sup>4</sup> donde se han minimizado estas deficiencias, puede ser una alternativa a introducir en el desarrollo de nuevos potenciales de interacción.

2. Una segunda conclusión derivada del análisis de los resultados de las simulaciones realizadas, concierne a la tendencia de algunos de los potenciales desarrollados a predecir distancias de enlace M-O de primera capa ligeramente largas y energías de hidratación ligeramente pequeñas. La buena reproducción de los clústers cuánticos de las coordinaciones similares a aquéllas que el ión muestra en disolución, parece concluir que el alargamiento se produce al incluir los efectos de interacción (Ión-Hidratado)-bulk. Este hecho da pie a posibles refinamientos en el desarrollo del potencial basados en la sustitución de las formas funcionales de tipo doble exponencial, por una combinación de exponencial más un término de tipo  $C/r^n$  para  $n = 10$  u  $8$ . Esto le puede dar más flexibilidad a la descripción de la interacción en la región intermedia primera-segunda capa de hidratación.
3. Se ha puesto de manifiesto que la generación de funciones de distribución angulares continuas para estructuras correspondientes a poliedros ideales tipo  $MO_n$  es una herramienta muy útil a la hora de esclarecer la geometría de coordinación promedio de un acuoión en disolución. Como hecho relevante hay que señalar que la enea-coordinación de cationes trivalentes de lantánidos y actínidos, no es la inicialmente propuesta de un Prisma Trigonal Triapuntado sino la de un Antiprisma Cuadrado Giro-apuntado. Este resultado pone de manifiesto que la estructura en disolución de un complejo metálico, como es el acuoión, no necesariamente es una forma relajada de la estructura conocida cristalina, sino algo propio y característico del estado líquido.
4. El acoplamiento de los resultados experimentales de espectros XAS, tanto EXAFS como XANES, con los espectros simulados a partir de la información estructural de las trayectorias de Dinámica Molecular confirma la contracción lantánida para los acuoiones de la serie. Los espectros XAS son una herramienta muy útil para testar la calidad de los potenciales desarrollados y permiten caracterizar la existencia de la segunda esfera de hidratación a través del análisis topológico de los es-

pectros XANES. Para los alcalinos más pesados también se ha puesto de manifiesto la potencia de la espectroscopía XAS para caracterizar estructuralmente el entorno de hidratación del ión.

## 6.1. Bibliografía

1. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; den Auwer, C.; Naour, C. L.; Guillaumont, D.; Simoni, E.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *22*, 3811–3815.
2. Galbis, E.; Hernández-Cobos, J.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214104(1)–214104(11).
3. Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
4. Villa, A.; Hess, B.; Saint-Martin, H. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7270–7281.



# **Apéndices**



## A

## Fichero selección de estructuras

### A.1. Selección de geometrías en función de distancias

Con objeto de reproducir correctamente las interacciones intermoleculares, se ha llevado a cabo una selección de geometrías procedentes de cálculos *ab initio* como puntos a tener en cuenta en el ajuste de los potenciales. Dicha selección de geometrías se realiza en función de las distancias O-O, O-H, H-H y M<sup>+</sup>-H haciendo uso del programa `dist-condit.f`.

! Calcula las distancias O-O, O-H, H-H y M-H

```
PROGRAM dist-condit
```

! Declaracion de variables

```
implicit none
integer::i,j,jj,l,k,Nat,Nw,Nconf,No,Nconfs
real,dimension(10,3)::O
real,dimension(20,3)::H
integer,parameter::iunit=5, ounit=6
real::xm,ym,zm,E,doo,doh,dhh,dhm
character(len=2) ::sybm,symb
```

```
1050 format (I2,3f10.6)
1051 format (10X,f10.4)
1053 format (X,A2,3f10.6)
```

```
i=0
j=0
k=0
Nat=0
Nw=0
Nconf=0
Nconfs=0
```

!Lectura de datos desde fichero de entrada

```
1  read(5,*,end=20)Nat
   read(5,*)E
   read(5,*)symbm,xm,ym,zm
   Nw=(Nat-1)/3
   do i=1,Nw
     read(5,*)symb,0(i,1),0(i,2),0(i,3)
     j=i*2-1
     read(5,*)symb,H(j,1),H(j,2),H(j,3)
     k=j+1
     read(5,*)symb,H(k,1),H(k,2),H(k,3)
   enddo

   do i=1,Nw
     do j=i+1,Nw
       doo=sqrt((0(i,1)-0(j,1))**2+(0(i,2)-0(j,2))**2+&
        (0(i,3)-0(j,3))**2)
       if (doo < 2.2) go to 5
     enddo
     do j=1,2*Nw
       if (j .eq. i*2) go to 30
       if (j .eq. i*2-1) go to 30
       doh=sqrt((0(i,1)-H(j,1))**2+(0(i,2)&
```



```

        -H(j,2))**2+(0(i,3)-H(j,3))**2)
        if (doh < 1.64) go to 5
30      continue
        enddo
    enddo

do j=1,2*Nw
    l=j+1
    jj = j/2*2
    if ( jj /= j ) l=j+2
    do k=l,2*Nw
        dhh=sqrt((H(j,1)-H(k,1))**2+(H(j,2)&
        -H(k,2))**2+(H(j,3)-H(k,3))**2)
        if (dhh < 2.3) go to 5
    enddo
enddo

do j=1,2*Nw
    dhm=sqrt((H(j,1)-xm)**2+(H(j,2)&
    -ym)**2+(H(j,3)-zm)**2)
    if (dhm < 1.2) go to 5
enddo

! Escritura de las estructuras que cumplen las condiciones

write(6,1050)Nat
write(6,1051)E
write(6,1053)symbm,xm,ym,zm
do i=1,Nw
    write(6,1053)'O',0(i,1),0(i,2),0(i,3)
    j=i*2-1
    write(6,1053)'H',H(j,1),H(j,2),H(j,3)
    k=j+1
    write(6,1053)'H',H(k,1),H(k,2),H(k,3)
enddo

Nconfs=Nconfs+1

```

```
5   Nconf=Nconf+1
    go to 1

20  write(7,*)'N config.= ',
    Nconf, 'N config. select= ', Nconfs

    STOP

    close(iunit)
    close(ounit)

    END PROGRAM dist-condit
```

**B**

# Fichero *FIELD* para el $\text{La}^{3+}$ implementado en el código DL-POLY 2

Un ejemplo de un fichero *FIELD* para el caso del  $\text{La}^{3+}$  en disolución acuosa con los potenciales MCDHO e ión-agua implementados en el código DL-POLY 2 se muestra a continuación:

```
La3+ pars1.98
units kcal
molecular types 2
ion La3+
nummols 1
atoms 2
La      138.81      4.0
qM      0.1        -1.0
shell 1 1
      1    2    2265.7004
finish
mcdho water
nummols 1000
atoms 4
OW      15.9000      2.66
HW      1.0000      0.62
HW      1.0000      0.62
q       0.1000     -3.90
```

```

shell 1 1
      1      4      3316.497906
bonds 10
coul  1      2      2.66          0.62
coul  1      3      2.66          0.62
coul  2      3      0.62          0.62
coul  2      4      0.62          -3.9
coul  3      4      0.62          -3.9
mors  1      2      341.7969226    0.6373751577    2.20675209
mors  1      3      341.7969226    0.6373751577    2.20675209
dcbn  2      4      0.62          -3.90    1.005436773
dcbn  3      4      0.62          -3.90    1.005436773
-cte  1      2      484.4503111
angles 1
quar  2      1      3      57.63800734    107.43    -34.26013899 &
      & -23.6445599    16.95405307
finish
vdW  11
La   OW      lj      0.          0.
La   HW      2exp    26045.42356    5.0138875    1.345381460 &
qM   q       2exp    37678.21102    2.4955600    -6501.47182 &
      & 3.4644154
      & 1.8785944
qM   OW      dcbn    -1.0          2.66          0.39693671
qM   HW      dcbn    -1.0          0.62          0.39693671
q    La      dcbn    -3.9          4.0           0.5874396641
q    q       12-6    354437.4143    957.6618535
OW   HW      12-6      0.          39.95998669
HW   HW      12-6    13615.91891    0.
q    OW      dcbn    -3.9          2.66          0.5874396641
q    HW      dcbn    -3.9          0.62          0.5874396641
close

```

## C

## Cuaterniones

Los cuaterniones son números complejos en el espacio de cuatro dimensiones.<sup>1</sup> En física representan rotaciones en el espacio y se utilizan para generar orientaciones de átomos o moléculas. Dichos cuaterniones cumplen la ley fundamental:

$$i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1 \quad (\text{C.1})$$

Por analogía con los números complejos, los cuaterniones se pueden representar como la suma de una parte real y una imaginaria:

$$q = a + bi + cj + dk \quad (\text{C.2})$$

siendo  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  números reales e  $i$ ,  $j$ ,  $k$  son vectores unitarios.

La complejidad que presentan las rotaciones en el espacio tridimensional se debe a su no conmutatividad. Esta propiedad implica que no pueden ser tratadas como vectores.<sup>2</sup> Por tanto, el conjunto de todas las rotaciones tridimensionales no están organizadas como un espacio vectorial tridimensional, sino como un conjunto de superficies curvas y cerradas que envuelven una esfera. La matriz de rotación expresada en términos de cuaterniones viene dada por la siguiente expresión:<sup>3</sup>

$$R(q) = \begin{pmatrix} a^2 + b^2 - c^2 - d^2 & 2bc - 2ad & 2bd + 2ac \\ 2bc + 2ad & a^2 - b^2 + c^2 - d^2 & 2cd - 2ad \\ 2bd - 2ac & 2cd + 2ab & a^2 - b^2 - c^2 + d^2 \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

De este modo, un conjunto de rotaciones se representa por un producto de cuaterniones.

## C.1. Uso de cuaterniones como orientaciones

En esta tesis se ha hecho uso de 9 cuaterniones para describir nueve orientaciones de la molécula de agua distribuídas uniformemente en una hiperesfera.<sup>4</sup> Dichos cuaterniones (ver Tabla C.1) se transforman en las coordenadas de las moléculas de agua haciendo uso del programa `rotagua.f`.

```
PROGRAM ROTAGUA
```

```
COMMON / BLOCK1 / RX , RY , RZ
COMMON / BLOCK2 / QW , QX , QY , QZ
COMMON / BLOCK3 / RSX, RSY, RSZ
COMMON / BLOCK4 / DX , DY , DZ
```

```
INTEGER      N
PARAMETER ( N = 9 )
INTEGER      NA
PARAMETER ( NA = 3 )
INTEGER I,A
CHARACTER*1 SYMBOL(NA)
```

```
REAL          RX (N), RY (N), RZ (N)
REAL          QW (N), QX (N), QY (N), QZ (N)
REAL          RSX(N,NA), RSY(N,NA), RSZ(N,NA)
REAL          DX(NA), DY(NA), DZ(NA)
REAL          MODD,MODRS
```

```
DATA SYMBOL /'O','H','H' /
```

C Lectura de los cuaterniones

```
OPEN(10,FILE='C16',STATUS='OLD')
DO I=1,N
  READ (10,*) QW(I),QX(I),QY(I),QZ(I)
ENDDO
```

```

CLOSE(10)

C Coordinadas de la molecula de agua. OHH
  DX(1)= -5.31516075E-02
  DY(1)= -4.89246845E-03
  DZ(1)= -3.42417955E-02
  DX(2)=  0.57153440
  DY(2)= -0.71147847
  DZ(2)=  0.14598417
  DX(3)=  0.27889037
  DY(3)=  0.78975952
  DZ(3)=  0.40188515

C Coordinadas de los centros de masa. Siempre 0.,0.,0.
  DO I=1,N
    RX(I)=  1.1290616
    RY(I)= -1.1653445
    RZ(I)=  1.8048278
  ENDDO

  CALL MOLATM

C Escritura de las moleculas rotadas
  DO I=1,N
    WRITE(8,*) NA
    WRITE(8,*)
    DO A=1,NA
      WRITE(8,*) SYMBOL(A),RSX(I,A), RSY(I,A), RSZ(I,A)
    ENDDO
  ENDDO
END

SUBROUTINE MOLATM
C Adaptada de la subrutina encontrada en el programa F.5 de
C Computer Simulation of Liquids
C M.P.Allen, D.J.Tildesley,Oxford Science Publications,1989

```

```
COMMON / BLOCK1 / RX , RY , RZ
COMMON / BLOCK2 / QW , QX , QY , QZ
COMMON / BLOCK3 / RSX, RSY, RSZ
COMMON / BLOCK4 / DX , DY , DZ
```

```
C*****
C** CONVERSION OF MOLECULAR COORDINATES TO ATOM OR SITE POSITIONS **
C**                                                                 **
C** PRINCIPAL VARIABLES:                                           **
C**                                                                 **
C** INTEGER N                                                       NUMBER OF MOLECULES **
C** INTEGER NA                                                       NUMBER OF ATOMS PER MOL **
C** REAL    RSX(N,NA),RSY(N,NA),RSZ(N,NA) ATOM POSITIONS          **
C** REAL    DX(NA),DY(NA),DZ(NA)          ATOM POSITIONS IN MOLEC **
C** REAL    AXX,AXY,AXZ ETC.          ROTATION MATRIX             **
C** THE VARIABLES DX,DY,DZ ARE ACTUALLY THE POSITION VECTORS OF     **
C** EACH ATOM IN THE MOLECULE RELATIVE TO THE CENTRE OF MASS IN   **
C** THE UNROTATED, BODY-FIXED, AXIS SYSTEM.                       **
C**                                                                 **
C** USAGE:                                                           **
C**                                                                 **
C** THE TRANSPOSE OF THE ROTATION MATRIX IS USED TO OBTAIN THE    **
C** POSITIONS OF EACH ATOM FROM THE CENTRE-OF-MASS POSITION AND    **
C** THE BODY-FIXED ATOM POSITION VECTORS (KNOWN FROM THE START).   **
C** THESE MAY THEN BE FED INTO THE FORCE ROUTINE.                 **
C** FOR THIS EXAMPLE WE TAKE (NONLINEAR) TRIATOMIC MOLECULES.    **
C*****
```

```
INTEGER      N
PARAMETER ( N = 9 )
INTEGER      NA
PARAMETER ( NA = 3 )
```

```
REAL         RX (N), RY (N), RZ (N)
REAL         QW (N), QX (N), QY (N), QZ (N)
REAL         RSX(N,NA), RSY(N,NA), RSZ(N,NA)
REAL         DX(NA), DY(NA), DZ(NA)
```



```

      INTEGER      I, A
      REAL         AXX, AXZ, AYX, AYY, AYZ, AZX, AZY, AZZ

C *****

C  ** LOOP OVER ALL MOLECULES **

      DO 200 I = 1, N

C  ** CALCULATE ROTATION MATRIX ELEMENTS **

      AXX = QW(I) ** 2 + QX(I) ** 2 - QY(I) ** 2 - QZ(I) ** 2
      AXZ = 2.0 * ( QX(I) * QZ(I) - QW(I) * QY(I) )
      AYX = 2.0 * ( QX(I) * QY(I) - QW(I) * QZ(I) )
      AYY = QW(I) ** 2 - QX(I) ** 2 + QY(I) ** 2 - QZ(I) ** 2
      AYZ = 2.0 * ( QY(I) * QZ(I) + QW(I) * QX(I) )
      AZX = 2.0 * ( QX(I) * QZ(I) + QW(I) * QY(I) )
      AZY = 2.0 * ( QY(I) * QZ(I) - QW(I) * QX(I) )
      AZZ = QW(I) ** 2 - QX(I) ** 2 - QY(I) ** 2 + QZ(I) ** 2

C  ** LOOP OVER ALL SITES IN MOLECULE **

      DO 199 A = 1, NA

      RSX(I,A) = RX(I) + AXX * DX(A) + AYX * DY(A) + AZX * DZ(A)
      RSY(I,A) = RY(I) + AXY * DX(A) + AYY * DY(A) + AZY * DZ(A)
      RSZ(I,A) = RZ(I) + AXZ * DX(A) + AYZ * DY(A) + AZZ * DZ(A)

199 CONTINUE

200 CONTINUE

      RETURN
      END

```

**Tabla C.1** Cuaterniones.

|   | $a$                | $b$                 | $c$                 | $d$                 |
|---|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 0.2748908020053159 | 0.4418452687372133  | -0.6373428633725977 | 0.5683325434773483  |
| 2 | 0.6512476123170190 | 0.1298263302536035  | 0.3934380490149390  | 0.6357894093263766  |
| 3 | 0.4566154211254762 | 0.0003417289058572  | 0.6720671143702399  | -0.5829477113719703 |
| 4 | 0.8949681509170366 | 0.2358230180577598  | -0.2963871279620667 | -0.2357417726595511 |
| 5 | 0.1249730739333245 | -0.3892618730725457 | -0.8940727485701763 | -0.1830050415367826 |
| 6 | 0.1363900471238035 | 0.9800009446402392  | 0.1024366290822046  | -0.1024823915220588 |
| 7 | 0.0431947144937753 | -0.5403003279668286 | -0.2874290712988277 | 0.7896798726136006  |
| 8 | 0.6632724027266312 | -0.7463226002050862 | 0.0535266658079989  | -0.0143941742326276 |
| 9 | 0.0388332922196569 | 0.2848014213178553  | -0.2994108832135502 | -0.9097984660593762 |

Fichero C16:

0.2748908020053159    0.4418452687372133    -0.6373428633725977    0.5683325434773483  
 0.6512476123170190    0.1298263302536035    0.3934380490149390    0.6357894093263766  
 0.4566154211254762    0.0003417289058572    0.6720671143702399    -0.5829477113719703  
 0.8949681509170366    0.2358230180577598    -0.2963871279620667    -0.2357417726595511  
 0.1249730739333245    -0.3892618730725457    -0.8940727485701763    -0.1830050415367826  
 0.1363900471238035    0.9800009446402392    0.1024366290822046    -0.1024823915220588  
 0.0431947144937753    -0.5403003279668286    -0.2874290712988277    0.7896798726136006  
 0.6632724027266312    -0.7463226002050862    0.0535266658079989    -0.0143941742326276  
 0.0388332922196569    0.2848014213178553    -0.2994108832135502    -0.9097984660593762

### Cálculo de las posiciones atómicas en la molécula de agua

Para poder hacer uso del programa `rotagua.f`, necesitamos las posiciones atómicas relativas en la molécula de agua, esto es lo que se define a través de las variables `DX`, `DY` y `DZ`. Dichos parámetros se obtienen al restar las coordenadas de cada átomo de la molécula de agua antes de ser rotada y las coordenadas de su centro de masa. Las posiciones atómicas relativas se calculan haciendo uso del programa `posiatom.f`.

```
! Calcula la posición de los átomos del H2O en el cluster,  
! es decir, D(x), D(y), D(z)
```

```
program posiatom
```

```
! Declaración de variables
```

```
implicit none  
real,allocatable,dimension(:,:)::at,mass_c  
integer,parameter::iunit=10, ounit=20  
character(len=25)::xyz_y_CM,D_x,y,z  
real::dx,dy,dz  
integer::i,j
```

```
! Apertura del fichero de coordenadas H2O ini.
```

```
! Siempre nombrado "xyz_y_CM"
```

```
open(unit=iunit,file='xyz_y_CM',status='old')  
open(unit=ounit,file='D_x,y,z',status='replace')
```

```
! Lectura de las posiciones atómicas
```

```
allocate (at(3,3))
```

```
100 format(3(1x,F10.6))  
do i=1,3  
  read (iunit,*)at(i,1:3)  
  write (ounit,100)at(i,1:3)  
end do
```

! Lectura del centro de masa

```
allocate (mas_c(3,1))

do i=1,3
  read (iunit,*)mas_c(i,1)
  write (ounit,*)'CM(',i,') = ',mas_c(i,1)
end do
```

! Resta de las posiciones atómicas - CM : D(x,y,z)

```
do i=1,3
  dx=at(i,1)-mas_c(1,1) ! Coordenadas X de O, H1, H2
  write (ounit,*)dx

  dy=at(i,2)-mas_c(2,1) ! Coordenadas Y de O, H1, H2
  write (ounit,*)dy

  dz=at(i,3)-mas_c(3,1) ! Coordenadas Z de O, H1, H2
  write (ounit,*)dz
end do

end program posiatom
```

## C.2. Bibliografía

1. Dam, E. B.; Koch, M.; Lillholm, M. *Quaternions, interpolation and animation*; Technical Report DIKU-TR-98/5. University of Copenhagen, July, 1998.
2. <http://mathworld.wolfram.com/>.
3. Hanson, A. J. *Visualizing Quaternions*; Morgan Kaufmann, 2006.
4. Altschuler, E. L.; Pérez-Garrido, A. *Phys. Rev. E* **2007**, 76, 16705(1)–16705(6).

## D

## Programa y ficheros *FEFF*

### D.1. Esquema del funcionamiento del programa *FEFF*

El programa *FEFF*<sup>1-3</sup> permite obtener en primer lugar la función de amplitud de retrodispersión efectiva,  $F(k)$ , y posteriormente se resuelve la ecuación de Dirac obteniéndose el recorrido libre medio del fotoelectrón,  $\lambda$  y la función de desplazamiento de fase,  $\varphi$ :

1. Se construye un potencial muffin-tin global siguiendo el procedimiento de Mattheiss. Consiste en tomar la densidad de carga total como la suma de las densidades atómicas aisladas, que se calculan haciendo uso de la aproximación relativista de Dirac-Fock-Desclaux.<sup>4</sup> El potencial total se aproxima a un potencial de muffin-tin,<sup>5,6</sup> ( $V_{mt}$ ), que corresponde a la suma de potenciales esféricos dependientes del radio del átomo, y nulos en las regiones intersticiales. Se añade un término adicional, *self-energy*,  $\Sigma(E)$ , que proviene de la interacción de intercambio apantallada entre el fotoelectrón y el sistema, y es análogo al potencial de correlación-intercambio,  $E_{ci}[\rho]$ , de los cálculos DFT del estado fundamental. Se calcula mediante la aproximación de Hedin-Lundqvist,<sup>7</sup> que es una generalización de la aproximación de la densidad local para estados excitados.
2. Se resuelve la ecuación de Dirac en la aproximación espín-orbital rela-

tivista para el potencial esférico de muffin-tin y se obtiene la función de onda radial y los desplazamientos de fase parciales.

3. Se definen los caminos de dispersión simple y múltiple, y su contribución individual a la amplitud de retrodispersión total se estima haciendo uso de la aproximación de ondas planas o la aproximación de ondas esféricas. Sólo se retienen aquellos caminos cuya amplitud es mayor que un radio de corte dado.
4. Se construye la función de Green, que contiene contribuciones del átomo central y de las dispersiones:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = G^C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + G^{SC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \quad (D.1)$$

Se usará la notación abreviada,  $G = G^C + G^{SC}$ . La componente del átomo central se obtiene mediante la solución de la ecuación de Dirac para potenciales de simetría esférica:

$$G^C = -2p \sum_L R_l [N_l + i R_l] \times Y_L Y_L^* \quad (D.2)$$

donde  $p = \sqrt{2(E - V_{mt})}$  es el momento lineal,  $L = (lm)$  es el momento angular y  $R_l$  y  $N_l$  son las soluciones regular e irregular de la ecuación de Dirac. La componente de dispersión dada por:

$$G^{SC} = -2p \sum_{L, L'} R_L G_{L, L'}^{SC} R_{L'} \quad (D.3)$$

se factoriza en una expansion dependiente de  $L$ :

$$G_{L, L'}^{SC} = \frac{e^{ikR}}{kR} \sum Y_L \tilde{Y}_{L'} \quad (D.4)$$

Esta expansión converge en unos pocos términos, y se trunca. Todos los factores dependientes de  $L$  para un sitio dado se combinan para producir la función de amplitud de retrodispersión efectiva,  $F(k)$ , de ese sitio para un camino de dispersión dado.

5. Obtenida la función de amplitud de retrodispersión efectiva, se calcula el recorrido libre medio del fotoelectrón:

$$\lambda \approx \frac{k}{|\text{Im} \Sigma(E)|} \quad (D.5)$$

6. El factor de fase  $\Phi_j$  se obtiene de la función de amplitud de retrodispersión efectiva y mediante la resolución de la ecuación de Dirac se calcula finalmente la función de desplazamiento de fase:

$$\varphi = 2\delta_A + \Phi_j \quad (\text{D.6})$$

## D.2. Ficheros de entrada de *FEFF*

**Fichero de entrada de FEFF para generar el espectro XANES del  $\text{Lu}^{3+}$  en disolución acuosa, incluyendo sólo la primera capa de hidratación (se consideran tanto los átomos de oxígeno como los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua)**

TITLE Lu structure snapshot NPT Rcut=3.5

EDGE L3

CONTROL 1 0 0 0 0 0

PRINT 0 0 0 3 0 0

COREHOLE RPA

XANES

AFOLP

OPCONS

MPSE 2

FMS 6.0 1

SCF 6.0 0

TDLDA 1

EXCHANGE 0 0.0 -0.26 1

POTENTIALS

|   |    |    |   |   |
|---|----|----|---|---|
| 0 | 71 | Lu | 3 | 3 |
| 1 | 8  | O  | 3 | 3 |
| 2 | 1  | H  | 2 | 2 |

ATOMS

|            |            |            |   |    |            |
|------------|------------|------------|---|----|------------|
| 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 | 0 | Lu | 0.00000000 |
| -0.3924000 | -2.2080000 | 0.0378000  | 1 | O  | 2.2429156  |
| 0.3342000  | -2.8124000 | 0.5165000  | 2 | H  | 2.8788983  |

|            |            |            |   |   |           |
|------------|------------|------------|---|---|-----------|
| -1.1578000 | -2.3206000 | 0.6311000  | 2 | H | 2.6690771 |
| 1.1142000  | 1.6545000  | -1.1573000 | 1 | O | 2.3061126 |
| 2.0386300  | 1.2388000  | -1.3477000 | 2 | H | 2.7398783 |
| 1.3383000  | 2.4364000  | -0.5876000 | 2 | H | 2.8411909 |
| -1.0635000 | -0.1914000 | 2.0446000  | 1 | O | 2.3125863 |
| -2.0134000 | -0.5673000 | 1.8328000  | 2 | H | 2.7811445 |
| -0.7844000 | -0.4812000 | 2.9739000  | 2 | H | 3.1130239 |
| -1.9369000 | 0.1060000  | -1.3934000 | 1 | O | 2.3883846 |
| -1.8135000 | -0.5211000 | -2.1376000 | 2 | H | 2.8512561 |
| -2.8541000 | 0.4269000  | -1.6895000 | 2 | H | 3.3440306 |
| 0.9059000  | -0.7658000 | -2.1325000 | 1 | O | 2.4402173 |
| 0.9130000  | -1.7304000 | -2.3488000 | 2 | H | 3.0569126 |
| 0.7388000  | -0.2629000 | -3.0367000 | 2 | H | 3.1363177 |
| 2.1794160  | -1.0396000 | 0.5014000  | 1 | O | 2.4661760 |
| 2.7932700  | -0.5430000 | -0.0638000 | 2 | H | 2.8462742 |
| 2.2382280  | -0.4934000 | 1.3473000  | 2 | H | 2.6586322 |
| 1.2901000  | 1.1358000  | 1.7965000  | 1 | O | 2.4863250 |
| 0.6162000  | 1.5920000  | 2.3697000  | 2 | H | 2.9205555 |
| 2.0154200  | 1.8111000  | 1.7407000  | 2 | H | 3.2205648 |
| -1.0461000 | 2.2503000  | 0.5434000  | 1 | O | 2.5403659 |
| -2.0172000 | 2.4610000  | 0.5637000  | 2 | H | 3.2316210 |
| -0.8348000 | 2.6767000  | -0.2926000 | 2 | H | 2.8190830 |

END

**Fichero de entrada de FEFF para generar el espectro XANES del Lu<sup>3+</sup> en disolución acuosa, incluyendo sólo la primera capa de hidratación (se consideran sólo los átomos de oxígeno de las moléculas de agua)**

TITLE Lu structure snapshot NPT Rcut=3.5

EDGE L3

CONTROL 0 1 1 1 1 1

PRINT 0 0 0 3 0 0

COREHOLE RPA

XANES

AFOLP



```

OPCONS
MPSE 2
FMS 6.0 1
SCF 6.0 0
TDLDA 1
EXCHANGE 0 0.0 -0.26 1
POTENTIALS
      0    71    Lu    3    3
      1     8     0    3    3

ATOMS
      0.00000000    0.00000000    0.00000000 0 Lu    0.00000000
     -0.3924000    -2.2080000    0.0378000 1  O    2.2429156
      1.1142000     1.6545000   -1.1573000 1  O    2.3061126
     -1.0635000    -0.1914000    2.0446000 1  O    2.3125863
     -1.9369000     0.1060000   -1.3934000 1  O    2.3883846
      0.9059000    -0.7658000   -2.1325000 1  O    2.4402173
      2.1794160    -1.0396000    0.5014000 1  O    2.4661760
      1.2901000     1.1358000    1.7965000 1  O    2.4863250
     -1.0461000     2.2503000    0.5434000 1  O    2.5403659

END

```

**Fichero de entrada de FEFF para generar el espectro EXAFS del Lu<sup>3+</sup> en disolución acuosa, incluyendo la primera y segunda capa de hidratación (se consideran tanto los átomos de oxígeno como los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua)**

```
TITLE Lu structure snapshot NPT Rcut=8.0
```

```

EDGE L3
S02 1.0
CONTROL 1 0 0 0 0 0
PRINT 0 0 0 3 0 0
COREHOLE RPA
EXAFS 16.0
CRITERIA 4.0 2.5

```

RPATH 6.0

NLEG 4

RPATH 6.0

TDLDA 1

SCF 6.0

EXCHANGE 0 -4.5 0.

POTENTIALS

|   |    |    |   |   |
|---|----|----|---|---|
| 0 | 71 | Lu | 3 | 3 |
| 1 | 8  | O  | 3 | 3 |
| 2 | 1  | H  | 2 | 2 |

ATOMS

|            |            |            |   |    |           |
|------------|------------|------------|---|----|-----------|
| 0.0000000  | 0.0000000  | 0.0000000  | 0 | Lu | 0.0000000 |
| -0.3924000 | -2.2080000 | 0.0378000  | 1 | O  | 2.2429156 |
| 0.3342000  | -2.8124000 | 0.5165000  | 2 | H  | 2.8788983 |
| -1.1578000 | -2.3206000 | 0.6311000  | 2 | H  | 2.6690771 |
| 1.1142000  | 1.6545000  | -1.1573000 | 1 | O  | 2.3061126 |
| 2.0386300  | 1.2388000  | -1.3477000 | 2 | H  | 2.7398783 |
| 1.3383000  | 2.4364000  | -0.5876000 | 2 | H  | 2.8411909 |
| -1.0635000 | -0.1914000 | 2.0446000  | 1 | O  | 2.3125863 |
| -2.0134000 | -0.5673000 | 1.8328000  | 2 | H  | 2.7811445 |
| -0.7844000 | -0.4812000 | 2.9739000  | 2 | H  | 3.1130239 |
| -1.9369000 | 0.1060000  | -1.3934000 | 1 | O  | 2.3883846 |
| -1.8135000 | -0.5211000 | -2.1376000 | 2 | H  | 2.8512561 |
| -2.8541000 | 0.4269000  | -1.6895000 | 2 | H  | 3.3440306 |
| 0.9059000  | -0.7658000 | -2.1325000 | 1 | O  | 2.4402173 |
| 0.9130000  | -1.7304000 | -2.3488000 | 2 | H  | 3.0569126 |
| 0.7388000  | -0.2629000 | -3.0367000 | 2 | H  | 3.1363177 |
| 2.1794160  | -1.0396000 | 0.5014000  | 1 | O  | 2.4661760 |
| 2.7932700  | -0.5430000 | -0.0638000 | 2 | H  | 2.8462742 |
| 2.2382280  | -0.4934000 | 1.3473000  | 2 | H  | 2.6586322 |
| 1.2901000  | 1.1358000  | 1.7965000  | 1 | O  | 2.4863250 |
| 0.6162000  | 1.5920000  | 2.3697000  | 2 | H  | 2.9205555 |
| 2.0154200  | 1.8111000  | 1.7407000  | 2 | H  | 3.2205648 |
| -1.0461000 | 2.2503000  | 0.5434000  | 1 | O  | 2.5403659 |
| -2.0172000 | 2.4610000  | 0.5637000  | 2 | H  | 3.2316210 |

|            |            |            |   |   |           |
|------------|------------|------------|---|---|-----------|
| -0.8348000 | 2.6767000  | -0.2926000 | 2 | H | 2.8190830 |
| -3.3711000 | -1.0654000 | 1.2004000  | 1 | O | 3.7336782 |
| -3.7358000 | -1.1749000 | 0.2953000  | 2 | H | 3.9273138 |
| -4.2345000 | -0.9929000 | 1.7314000  | 2 | H | 4.6813018 |
| 3.5125000  | 0.7694000  | -1.2072000 | 1 | O | 3.7930152 |
| 4.2318000  | 1.5060000  | -1.0777000 | 2 | H | 4.6192645 |
| 3.9048000  | 0.2164000  | -1.9764000 | 2 | H | 4.3818317 |
| -1.9154000 | -1.8041000 | -3.2632000 | 1 | O | 4.1918979 |
| -1.9521000 | -2.6899000 | -2.7536000 | 2 | H | 4.3160826 |
| -2.0567000 | -1.9678000 | -4.1932000 | 2 | H | 5.0680547 |

.

.

.

|            |            |            |   |   |           |
|------------|------------|------------|---|---|-----------|
| -3.8507000 | -6.4551000 | -2.4959000 | 1 | O | 7.9199573 |
| -3.2876000 | -7.1991000 | -2.2690000 | 2 | H | 8.2330866 |
| -4.6808000 | -6.9741000 | -2.8722000 | 2 | H | 8.8767952 |
| 6.3258000  | 4.7771000  | 0.0317000  | 1 | O | 7.9270067 |
| 7.0907000  | 5.0779500  | 0.5845000  | 2 | H | 8.7410093 |
| 6.2235000  | 5.5045500  | -0.5963000 | 2 | H | 8.3299218 |
| 6.5626000  | 1.2742000  | -4.3232000 | 1 | O | 7.9612413 |
| 5.8308000  | 1.6676000  | -4.8752000 | 2 | H | 7.7811756 |
| 6.9509000  | 2.0918000  | -3.8342000 | 2 | H | 8.2092465 |

END

**Fichero de entrada de FEFF para generar el espectro EXAFS del Lu<sup>3+</sup> en disolución acuosa, incluyendo la primera y segunda capa de hidratación (se consideran sólo los átomos de oxígeno de las moléculas de agua)**

TITLE Lu structure snapshot NPT Rcut=8.0

EDGE L3

S02 1.0

CONTROL 0 1 1 1 1 1

PRINT 0 0 0 3 0 0

COREHOLE RPA

EXAFS 16.0  
 CRITERIA 4.0 2.5  
 RPATH 6.0  
 NLEG 4  
 RMULTIPLIER 0.97  
 RPATH 6.0  
 TD LDA 1  
 SCF 6.0  
 EXCHANGE 0 -4.5 0.  
 POTENTIALS

|   |    |    |   |   |
|---|----|----|---|---|
| 0 | 71 | Lu | 3 | 3 |
| 1 | 8  | 0  | 3 | 3 |

# ATOMS

|            |            |            |   |    |            |
|------------|------------|------------|---|----|------------|
| 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 | 0 | Lu | 0.00000000 |
| -0.3924000 | -2.2080000 | 0.0378000  | 1 | 0  | 2.2429156  |
| 1.1142000  | 1.6545000  | -1.1573000 | 1 | 0  | 2.3061126  |
| -1.0635000 | -0.1914000 | 2.0446000  | 1 | 0  | 2.3125863  |
| -1.9369000 | 0.1060000  | -1.3934000 | 1 | 0  | 2.3883846  |
| 0.9059000  | -0.7658000 | -2.1325000 | 1 | 0  | 2.4402173  |
| 2.1794160  | -1.0396000 | 0.5014000  | 1 | 0  | 2.4661760  |
| 1.2901000  | 1.1358000  | 1.7965000  | 1 | 0  | 2.4863250  |
| -1.0461000 | 2.2503000  | 0.5434000  | 1 | 0  | 2.5403659  |
| -3.3711000 | -1.0654000 | 1.2004000  | 1 | 0  | 3.7336782  |
| 3.5125000  | 0.7694000  | -1.2072000 | 1 | 0  | 3.7930152  |
| -1.9154000 | -1.8041000 | -3.2632000 | 1 | 0  | 4.1918979  |
|            |            | .          |   |    |            |
|            |            | .          |   |    |            |
|            |            | .          |   |    |            |
| -3.8507000 | -6.4551000 | -2.4959000 | 1 | 0  | 7.9199573  |
| 6.3258000  | 4.7771000  | 0.0317000  | 1 | 0  | 7.9270067  |
| 6.5626000  | 1.2742000  | -4.3232000 | 1 | 0  | 7.9612413  |

END

### D.3. Bibliografía

1. Ankudinov, A.; Ravel, B.; Rehr, J.; Conradson, S. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7565–7576.
2. Rehr, J.; Albers, R. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
3. Ankudinov, A.; Nesvizhskii, A.; Rehr, J. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 115120(1)–115120(6).
4. Desclaux, J. *Comp. Phys. Rev.* **1975**, *9*, 31–45.
5. Mattheis, L. *Phys. Rev. A* **1964**, *133*, 1399–1403.
6. Mattheis, L. *Phys. Rev. A* **1964**, *134*, 970–973.
7. Hedin, L.; Lundqvist, S. In *Solid State Physics*; Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D., Eds.; Academic Press, 1969; Vol. 23; pp 1–181.